KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 160 | Oktober 1958 | Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
DEC 30 '58

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
Illers, K. H. und *E. Jenckel*, Mechanische Relaxationserscheinungen in Polytetrafluoräthylen (mit 11 Abbildungen) 97

Aus der Entwicklungs- und Forschungsabteilung der Norddeutschen Kabelwerke A.G., Berlin-Neukölln
Zaeschmar, Günther, Über die Abhängigkeit der Temperaturmaxima des Verlustwinkels weichgemachter Polyvinylchloridmischungen von Dipolmoment und Konzentration der Weichmacher (mit 7 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen) 107

From the Chemical Department, Osaka University, Osaka (Japan)
Sasaki, Hiroji, Studies on Micelles. V. Particle Concentration in Aqueous Surfactant Solutions (with 6 figures in 7 details and 1 table) 114

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz
Fischer, E. W., Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen (mit 18 Abbildungen in 29 Einzeldarstellungen) 120

Aus der Arbeitsgemeinschaft Silikoseforschung. Medizinische Forschungsanstalt, Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen
Bauer, G. und *W. Stöber*, Chemisorption aus Alkohol-Wasser-Systemen an amorphem Siliziumdioxyd (mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle) 142

Aus dem Institut „Rudjer Boškovic", Zagreb (Jugoslawien). Radiochemische Abteilung und Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Mirnik, M., P. Strohal, M. Wrischer und *B. Težak*, Elektronenmikroskopische Untersuchung der Silberjodidfällung (mit 14 Abbildungen in 50 Einzeldarstellungen) 146

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 71 Abbildungen in 141 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh (India)
Wahid U. Malik and *Mohamad Ali*, Studies on the Slow Coagulation of Arsenic Sulphide Sol. Part 1. Variation in the Extinction Coefficient on the Addition of Electrolytes (with 1 figure in 3 details and 1 table) 156

From the Chemical Laboratories, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)
Rai, Rama Shanker, Composition and Stability of Titanium Oxide Sol (with 1 figure and 1 table) 158

Packter, A. (Canons Park, Midx., England), Studies of the Coagulation of Lyophobic Sols by "Neutralising" Ions. Part I. Rates of Slow Coagulation of Sols Coagulated by Reduction of Surface Potential (with 15 figures in 20 details) 160

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik in Frankfurt/Main
Burkhardt, Ernst, Über den Auflademechanismus kleinster Teilchen durch leichtbewegliche Gasionen 168

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus der Wintershall AG., Flotationslabor Kaliwerk Neuhof, Kreis Fulda
Singewald, A., Einfluß der Lösungsenthalpie auf die Flotierbarkeit von löslichen Salzen. Diskussion zu einer neuen Theorie von *J. Rogers* und *J. H. Schulman* „Über den Mechanismus der selektiven Flotation" (mit 1 Tabelle) 171

Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover
Scheele, Walter, Klaus Birghan und *Gerhard Schlüter*, Zur Kinetik der durch Zinkdiäthyldithiocarbaminat beschleunigten Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel (mit 2 Abbildungen) 173

Zur Besprechung eingegangene Bücher 175

Referate 175

Berichtigung 192

Demnächst erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · Etwa XIV, 500 Seiten mit 47 Abbildungen. 1958. Ganzleinen ca. DM 40,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Dr. Dietrich Steinkopff Verlages**, Darmstadt, bei. Wir bitten um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 160 | Oktober 1958 | Heft 2

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Mechanische Relaxationserscheinungen in Polytetrafluoräthylen

Von K. H. Illers und E. Jenckel

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 15. August 1958)

I. Einleitung

Das mechanische Verhalten von amorphen Hochpolymeren zeichnet sich bekanntlich dadurch aus, daß der Elastizitätsmodul E' in gewissen Temperaturbereichen mehr oder weniger sprunghaft abfällt, wenn man von tiefen zu hohen Temperaturen mißt.

Bei den gleichen Temperaturen findet man maximale Werte der Energieabsorption, die sich als innere Dämpfung bemerkbar macht, wenn man eine Probe des Hochpolymeren einer mechanischen Schwingung unterwirft. Bei der Einfriertemperatur schwach vernetzter amorpher Polymerer[1]) (wie z. B. Polystyrol oder Polymethacrylat) sinkt der Modul von Werten um 10^{10} dyn/cm² um etwa 4 Zehnerpotenzen ab, und gleichfalls tritt hier ein hohes Absorptionsmaximum auf. Weitere Absorptionsgebiete bei tieferen Temperaturen sind weniger stark ausgebildet, und der zugehörige Modulsprung ist geringer. Alle diese Erscheinungen sind auf Platzwechsel ganz bestimmter Molekülteile zurückzuführen. Kleine Molekülteile (z. B. Seitengruppen) werden schon bei tiefen Temperaturen beweglich (1, 2), größere Molekülteile (Kettensegmente) erst in der Nähe der Einfriertemperatur. Diese Relaxationserscheinungen sind von der Versuchszeit des mechanischen Experimentes abhängig. Sie treten bei um so höherer Temperatur auf, je kleiner die Versuchszeit, je höher also die Frequenz gewählt wird.

Im Prinzip findet man das gleiche Verhalten auch für partiell-kristalline Substanzen. In diesen findet man neben amorphen (flüssigkeits-statistisch geordneten) auch solche Bereiche vor, in denen sich die Makromoleküle oder Teile derselben kristallähnlich anordnen konnten. Da im allgemeinen ein Makromolekül mehrere solcher kristallinen Bereiche durchläuft, wirken diese wie Vernetzungsstellen. Entsprechend dem Einfluß einer Hauptvalenzvernetzung bei amorphen Polymeren erwarten wir also einen um so geringeren Sprung des Elastizitätsmoduls in der Nähe der Einfriertemperatur, je größer der „Kristallisationsgrad" ist (3).

Gleichfalls sollte das dem Einfriervorgang im Amorphen zugeordnete Absorptionsgebiet sich mit steigendem Kristallisationsgrad zu höheren Temperaturen verschieben, ebenso wie die Einfriertemperatur selbst (4). Neben den Absorptionsgebieten, die Platzwechselvorgängen in den amorphen Bereichen zuzuordnen sind, erwartet man auch solche, die ihren Ursprung in Vorgängen innerhalb der geordneten Bereiche haben.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Relaxationsverhalten des leicht kristallisierenden Polytetrafluoräthylens (Teflon) im Temperaturbereich zwischen — 150 und + 200° C untersucht. Unter Berücksichtigung von mit andern physikalischen Meßmethoden gewonnenen Ergebnissen soll eine Zuordnung der verschiedenen Absorptionsgebiete zu molekularen Mechanismen versucht werden[2]).

II. Experimentelles

Als Ausgangsmaterial diente Polytetrafluoräthylen, welches in Form von Folien von 0,05 bzw. 0,25 cm Dicke vorlag.

Aus diesen wurden 1 cm breite Streifen von geeigneter Länge herausgeschnitten. Der Kristallisationsgrad dieses Ausgangsmaterials betrug nach Röntgenmessungen 26%[3]). Durch Aufschmelzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinen Bereiche ($T_s = 323°$ C) und plötzliches Abschrecken auf 0° C ließ sich der Anteil an kristallinen Bereichen auf 21% herunterdrücken. Hochkristalline Proben mit einem Kristallisationsgrad von 65% erhielten wir durch 5-monatiges Tempern wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes. Die angegebenen Kristallisationsgrade sind „integrale" Werte, in denen sowohl die laterale als auch die longitudinale Ordnung erfaßt sind. (Winkelbereich 10° bis 60° in 2 ϑ.) (16).

Im Freqenzbereich zwischen 0,1 und 3 Hz wurden die Messungen ausgeführt mit Hilfe eines registrierenden Torsionspendels, wie es schon von *Koppelmann* (5) beschrieben wurde.

[1]) Diese Vernetzung wird durch Haupt- oder Nebenvalenzkräfte oder auch durch gegenseitige Verschlaufung der Makromoleküle bewirkt.

[2]) Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde uns eine Untersuchung von *McCrum* (7) bekannt, deren Meßergebnisse im wesentlichen mit den unsern übereinstimmen.

[3]) Die röntgenographischen Messungen wurden von Herrn Dr. *H. Kilian* ausgeführt, dem auch an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen herzlich gedankt sei.

Es ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Gegenüber früheren Ausführungen (5, 6) wurde das Torsionspendel insofern modifiziert, als die Probe jetzt nicht mehr nach oben durch einen dünnen Faden gehalten wird. Die Aufhängung geschieht vielmehr vorspannungsfrei durch einen dünnen Stahldraht. Die Amplituden einer einmal angeregten freien Schwingung klingen exponentiell in die Ruhelage ab und werden auf einem Pegelschreiber registriert.

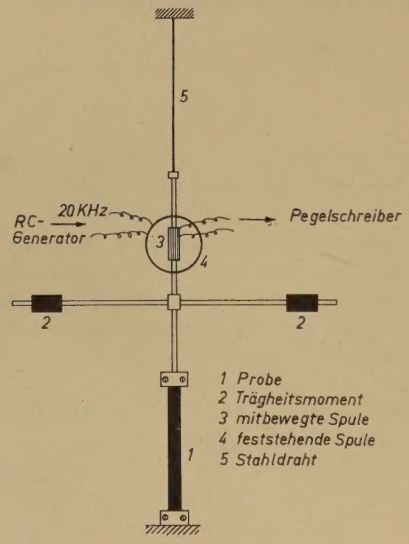


Abb. 1. Schematische Darstellung des Torsionspendels

Die Bewegungsgleichung dieses kombinierten Systems aus Stahldraht, Polymeren und zusätzlichem Trägheitsmoment lautet:

$$\Theta\ddot{\varphi} + D_k^*\varphi = 0. \qquad [1]$$

Darin ist φ der Torsionswinkel, Θ das Trägheitsmoment und D_k^* das komplexe Direktionsmoment[4]). Für dieses gilt bei der von uns gewählten Anordnung:

$$D_k^* = D_1^* + D_2^* = (D_1' + D_2') + i(D_1'' + D_2'').$$

Die Indices bedeuten:
k = Kombination Stahldraht + Polymeres
1 = Polymeres
2 = Stahldraht

Unter Vernachlässigung von D_2'' (Dämpfung des Stahldrahtes) und Einführung der Zeitabhängigkeit $\exp i\omega_k t$ wird dann aus [Gl. 1]

$$\Theta\ddot{\varphi} + \frac{D_1''}{\omega_k}\dot{\varphi} + D_k'\varphi = 0. \qquad [2]$$

(ω = Kreisfrequenz).

Durch Einsetzen des Lösungsansatzes in Form einer gedämpften freien Schwingung in [Gl. 2], Aufspaltung in Real- und Imaginärteil und Division von Imaginärteil durch Realteil des komplexen Direktionsmomentes ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition des logarithmischen Dekrementes Λ_k

$$\frac{D_1''}{D_k'} = \frac{\frac{\Lambda_k}{\pi}}{1 + \frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}} \qquad [3]$$

und

$$D_k' = \Theta\omega_k^2\left(1 + \frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}\right). \qquad [4]$$

Ferner gilt für die Probe allein: $\operatorname{tg}\delta_1 = \dfrac{D_1''}{D_1'}$,

und indem man dies durch [Gl. 3] dividiert:

$$\operatorname{tg}\delta_1 = \frac{D_k'}{D_k' - D_2'} \cdot \frac{\frac{\Lambda_k}{\pi}}{1 + \frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}}$$

$$= \frac{\omega_k^2}{\left[\omega_k^2\left(1 + \frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}\right) - \omega_2^2\right]} \cdot \frac{\Lambda_k}{\pi} \equiv F \cdot \frac{\Lambda_k}{\pi} \qquad [5]$$

bzw. mit [Gl. 4] und $D_2' = \omega_2^2 \cdot \Theta$ für den Schubmodul:

$$G_1' = f_1 \cdot \Theta \cdot \left\{\omega_k^2\left(1 + \frac{\Lambda_k^2}{4\pi^2}\right) - \omega_2^2\right\} \equiv \frac{f_1 \cdot \Theta \cdot \omega_k^2}{F}. \qquad [6]$$

Darin ist f_1 ein Faktor, der die Dimensionen der Probe enthält. Für rechteckige Querschnitte mit $b/d > 3$ gilt:

$$f_1 = \frac{3l}{bd^3(1 - 0{,}63\,d/b)}.$$

Man kann also aus den gemessenen Werten von Λ_k und der Kenntnis der beiden Eigenfrequenzen der Kombination ω_k und des Stahldrahtes (unter gleichem Trägheitsmoment) ω_2 den von uns als Dämpfungsmaß verwandten mechanischen Verlustfaktor des Polymeren $\operatorname{tg}\delta_1$ berechnen.

Die Verwendung eines solchen kombinierten Torsionspendels bietet in zweierlei Hinsicht große Vorteile gegenüber einem solchen, wo die Probe allein das Direktionsmoment übernimmt:

a) Das logarithmische Dekrement Λ ist definiert nur für Werte $\Lambda < 2\pi$. Für größere Dämpfungen erhält man keine freie Schwingung mehr, sondern ein aperiodisches Zurückkriechen in die Ruhelage. Solche großen Dämpfungen treten bei amorphen Polymeren in der Nähe der Einfriertemperatur auf. In der Temperaturabhängigkeit des log. Dekrementes treten in diesem Temperaturbereich Unstetigkeitsstellen auf. Diese Schwierigkeit läßt sich bei Verwendung des oben beschriebenen kombinierten Torsionspendels umgehen. Da der die beiden Eigenfrequenzen enthaltende Faktor F in Gl. [5] und [6] stets größer als 1 ist, läßt sich durch geeignete Abstimmung dieser beiden Frequenzen aufeinander immer erreichen, daß die gemessene

[4]) Die Einführung des komplexen Direktionsmomentes D^* trägt formal der Tatsache Rechnung, daß zwischen Spannung und Verformung eine Phasenverschiebung besteht, die von der inneren Dämpfung herrührt.

Dämpfung der Kombination Λ_k um z. B. eine Zehnerpotenz kleiner ist als die tatsächliche Materialdämpfung Λ_1 und dafür der Faktor F den Wert 10 annimmt.

b) An die Einführung eines komplexen Moduls in Gl. [1] (und also auch eines komplexen Direktionsmomentes) ist die Bedingung einer rein sin-förmigen Deformation geknüpft, die nur eine einzige Frequenz enthält. Diese Bedingung ist bei freien gedämpften Schwingungen im allgemeinen nicht erfüllt. Die *Fourier*zerlegung liefert ein Frequenzspektrum (8). Dieses ist aber bei kleinen Dämpfungen sehr schmal und man kann bei solchen eine Einführung des komplexen Moduls in erster Näherung als berechtigt ansehen. Komplikationen bei großen Dämpfungen kann man wieder umgehen, indem man durch geeignete Abstimmung der Eigenfrequenzen ω_k und ω_2 des kombinierten Systems die gemessene Dämpfung Λ_k klein hält.

Im Temperaturbereich zwischen etwa 0 und + 70° C wurde der Frequenzbereich nach oben hin bis auf etwa 1000 Hz erweitert durch Messung der Biegeresonanzen eines Stabes aus Polytetrafluorätylen in erzwungenen Schwingungen [experimentelle Einzelheiten siehe in (9)]. Die Verformungsamplitude eines mit konstanter Kraftamplitude erregten Stabes nimmt bei bestimmten Frequenzen – den Resonanzfrequenzen f_0 – maximale Werte an.

Ist die „Halbwertsbreite" Δf die Differenz derjenigen Frequenzen zu beiden Seiten der Resonanzfrequenz, bei denen die Amplitude auf den $\sqrt{2}$ten Teil der Resonanzamplitude abgefallen ist, so berechnet sich der mechanische Verlustfaktor zu [9]:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta f}{f_0} .$$

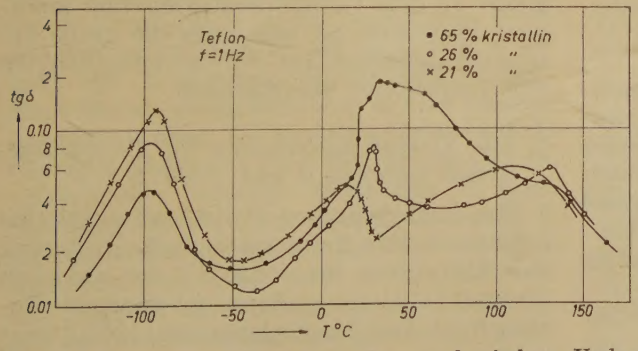


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustwinkels von verschieden stark kristallinem Polytetrafluoräthylen bei einer Frequenz von 1 Hz

III. Versuchsergebnisse

Abb. 2 zeigt den Verlauf des mechanischen Verlustfaktors tg δ in Abhängigkeit von der Temperatur für drei verschieden stark kristalline Proben bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz in halblogarithmischer Darstellung. Es sind deutlich drei Absorptionsgebiete zu sehen, deren Schwerpunkte bei dieser Frequenz bei — 100°, zwischen + 20° und + 50° und zwischen + 100° und 130° C liegen.

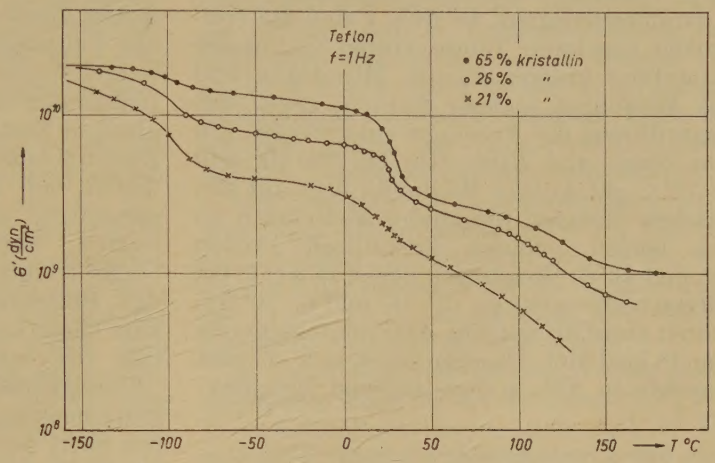


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls von verschieden stark kristallinem Polytetrafluoräthylen bei einer Frequenz von 1 Hz

Abb. 3 gibt die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' für die gleiche Frequenz von 1 Hz wieder. Den drei Absorptionsgebieten in Abb. 2 entsprechen hier drei Temperaturbereiche, in denen der Schubmodul absinkt. Ein Modulverlauf nach Abb. 3 ist typisch für partiell-kristalline hochmolekulare Stoffe: Die gesamte Moduländerung zwischen sehr tiefen Temperaturen und Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes beträgt nur etwa 1,5 bis 2 Zehnerpotenzen.

1. Das Absorptionsgebiet bei 100° C

Wie in Abb. 2 deutlich zu sehen ist, hängt die Intensität der „Absorptionsbande" bei — 100° C stark vom Kristallisationsgrad ab. Sie ist um so größer, je kleiner dieser ist. Dies deutet darauf hin, daß als molekulare Ursache Platzwechselvorgänge in den amorphen Bereichen anzusehen sind. Die Temperaturlage dieses Maximums ist vom Kristallisationsgrad nur schwach abhängig. Sie beträgt bei gleicher Frequenz von 1 Hz bei der 21 und 26% kristalli-

nen Probe — 98° C und bei der 65% kristallinen — 94° C.

Bestimmt man die Temperatur maximaler Dämpfung bei verschiedenen Frequenzen, so ergibt sich für den zugrundeliegenden Prozeß eine „scheinbare Aktivierungsenergie" von 18 ± 1 kcal/Mol, und zwar unabhängig vom Kristallisationsgrad. In Abb. 4 sind die reziproken absoluten Temperaturen maximaler Dämpfung unserer eigenen Messungen und aus Messungen anderer Autoren gegen den Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Ein von *Sauer* und *Kline* (10) bei 730 Hz und — 75° C gefundenes Maximum liegt auf den gleichen Geraden wie unsere Meßpunkte an den beiden schwach kristallinen Proben (21 und 26%). Messungen von *Kabin* (11) bei Ultraschallfrequenzen ($5 \cdot 10^5$ und $5 \cdot 10^6$ Hz) führen ebenfalls auf eine Aktivierungsenergie von 18 kcal/Mol. Dagegen leitet sich aus den ebenfalls in Abb. 4 eingetragenen Meßpunk-

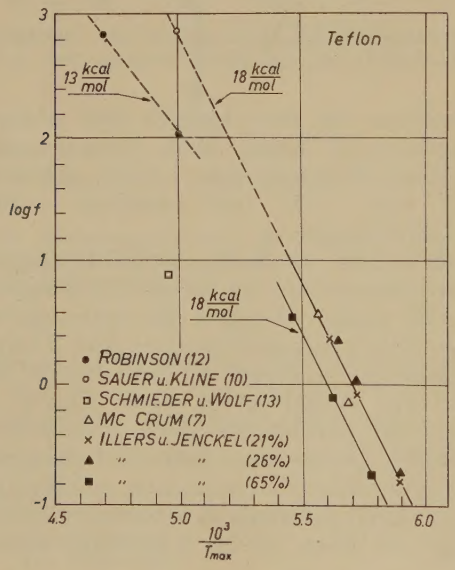


Abb. 4. Die Frequenzabhängigkeit des Tieftemperatur-Absorptions-Maximums

ten von *Robinson* (12) eine Aktivierungsenergie von etwa 13 kcal/Mol ab. Dieser Unterschied ist vielleicht auf ein unterschiedliches Molekulargewicht zurückzuführen, da nach unseren Messungen der Kristallisationsgrad und die thermische Vorgeschichte keinen Einfluß auf die scheinbare Aktivierungsenergie hat.

Es tritt nun die Frage auf, ob es sich bei diesem Tieftemperaturabsorptionsgebiet um dasjenige handelt, welches dem Einfriervorgang des amorphen Materials im üblichen Sinne entspricht. Aus Messungen der magnetischen Kernresonanz an Polytetrafluoräthylen von *Slichter* (14) ist bekannt, daß ein starker Abfall der Linienbreite der Resonanzkurven bei einer Temperatur von etwa — 30° C einsetzt. Andererseits finden *Kosfeld* und *Jenckel* (15), daß in amorphen Polymeren dieser Abfall der Linienbreite bei den aus Volumenmessungen bekannten Einfriertemperaturen stattfindet. Falls das Tieftemperatur-Absorptionsgebiet also mit der glasigen Erstarrung der amorphen Anteile in Zusammenhang stehen sollte, würde man den Abfall der Linienbreite in Kernresonanzmessungen etwas unterhalb — 100° C erwarten, während er in Wirklichkeit bei — 30° C eintritt. Daß es sich hierbei nicht um das Einfrieren der Gleichgewichtsschmelze zum Glase handelt, geht auch daraus hervor, daß der mittlere häufigste Abstand der „Flüssigkeitsinterferenz" bei Röntgenbeugungsmessungen seinen Temperaturkoeffizienten nicht (sprunghaft) ändert. Dies ist aber bei den Einfriertemperaturen amorpher (Polystyrol) und partiell-kristalliner (Polytrifluormonochloräthylen) Hochpolymerer der Fall (16). Auch die geringe scheinbare Aktivierungsenergie von 18 kcal/Mol deutet darauf hin, daß es sich hier nicht um Platzwechsel größerer Teile eines Makromoleküls (Segmente) handelt[5]).

Wir möchten vielmehr annehmen, daß es sich hier um lokale Bewegungsmöglichkeiten sehr kleiner Teile eines Makromoleküls handelt, die auch bei fast allen andern Polymeren zu einem solchen Tieftemperatur-Absorptionsgebiet Anlaß geben. Es ist bemerkenswert, daß auch Polyäthylen ein entsprechendes Absorptionsmaximum bei 1 Hz und — 130° C aufweist (17). Auch bei diesem Polymeren tritt bei Kernresonanzmessungen in diesem Temperaturbereich keine Verengung der Linienbreite ein (18). Im Vergleich zu den Tieftemperaturmaxima amorpher Polymerer ist allerdings die große Intensität derselben bei Polytetrafluoräthylen und Polyäthylen überraschend.

2. Das Dämpfungsverhalten im Temperaturbereich zwischen 0 und + 60° C

Das hochkristalline Polytetrafluoräthylen zeigt nach Abb. 2 eine sprunghafte Änderung der Absorption bei + 20° C, der zwischen 20 und 25° C ein weiterer schwächerer Anstieg folgt. Das Ausgangsmaterial (26%) zeigt

[5]) Bei amorphen Polymeren beträgt diese in der Nähe der Einfriertemperatur 100 bis 150 kcal/Mol.

diesen Effekt weit weniger ausgeprägt. Hier bildet sich lediglich ein kleineres unsymmetrisches Maximum aus. Die abgeschreckte Probe (21%) bildet ein noch kleineres Maximum bei + 13° C aus, welches scharf zu einem Minimum bei + 30° C abfällt. Entsprechend ergibt sich in Abb. 3 für die hochkristalline Probe ein starker Modulabfall in einem relativ engen Temperaturbereich, während bei der abgeschreckten Probe (21%) der Modul in einem sehr breiten Temperaturbereich kontinuierlich abfällt.

Das mechanische Verhalten des Polytetrafluoräthylens in diesem Temperaturbereich steht in engem Zusammenhang mit den beiden bei + 20 und zwischen + 25 und + 30° C in den kristallinen Bereichen stattfindenden Umwandlungen, die man bereits aus Messungen der spezifischen Wärme (19) und des Ausdehnungskoeffizienten (20) kennt. Die Struktur des Teflonmoleküls ist schraubenförmig, indem die Fluoratome sich in einer Schraubenlinie mit einer Identitätsperiode von 13 C-Atomen anordnen (21). Nach eingehenden Röntgenbeugungsmessungen von

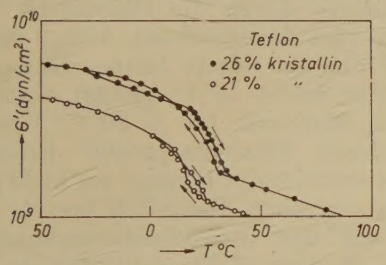


Abb. 5. Die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich der Kristallumwandlungen: Hysterese beim Erwärmen und Abkühlen

Kilian und *Jenckel* (16) liegt das kristalline Polytetrafluoräthylen unterhalb + 20° C in der monoklinen Modifikation vor, die sich bei dieser Temperatur in die hexagonale Modifikation umwandelt. In der Nähe von + 30° geht die hexagonale Modifikation infolge einer Rotationsumwandlung in eine pseudohexagonale über. Die Rotation der schraubenförmigen Moleküle wird frei. Durch ein gewissermaßen partielles Schmelzen in einer Richtung entartet der Kristall zu einem 2-dimensionalen Gebilde. Bei den gleichen Temperaturen findet man im hochkristallinen Material ziemlich sprunghafte Änderungen der mechanischen Energieabsorption.

Im Temperaturbereich der Kristallumwandlungen unterliegt der Schubmodul (und ebenso die Dämpfung) einer deutlichen Hysterese beim Abkühlen und Erhitzen. Abb. 5 zeigt dies für den Schubmodul des Ausgangsmaterials (26%) und einer abgeschreckten Probe (21%). Unterhalb einer Temperatur von etwa 13° C ist der Modul beim Aufheizen kleiner als beim Abkühlen, oberhalb 13° C ergibt sich das umgekehrte Verhalten[6]). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Messungen des spezifischen Volumens von *Quinn* u. a. (19). Dort ist bei tiefen Temperaturen das spezifische Volumen beim Erwärmen größer als beim Abkühlen, bei höheren Temperaturen ist es umgekehrt.

Daß es sich in den Umwandlungsbereichen nicht um Absorptionsmaxima im üblichen Sinne handelt, und daß dort sich die Kurvenform mit der Frequenz und der Vorgeschichte der Proben stark ändern kann, geht aus der folgenden Betrachtung klar hervor.

In den kristallinen Bereichen eines Hochpolymeren möge bei der Temperatur T_u eine Umwandlung stattfinden (siehe Abb. 6). Unterhalb T_u liegt die Modifikation 1 und oberhalb T_u die Modifikation 2 vor. In jeder der

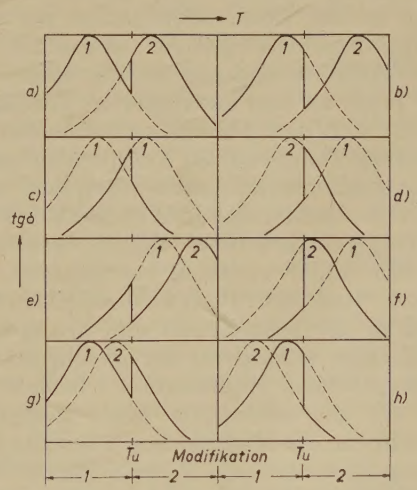


Abb. 6. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors im Bereich eines Umwandlungspunktes

beiden Modifikationen finden Platzwechsel statt, die für diese charakteristisch sind und die untereinander verschieden sein können. Unterschiedliche Platzwechselvorgänge führen im allgemeinen auch zu Dämpfungsmaxima, die bei gegebener Frequenz bei verschiedenen Temperaturen liegen. Zur Aus-

[6]) Die Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit betrug bei diesen Messungen etwa 1 Grad pro 5 min.

bildung dieser beiden Absorptionsmaxima kommt es allerdings nur dann, wenn das zu den Platzwechseln der Modifikation 1 gehörende Maximum bei gegebener Frequenz bei einer Temperatur $T < T_u$ liegt und gleichzeitig das zur Modifikation 2 gehörende bei der gleichen Frequenz bei einer Temperatur $T > T_u$. Der Übergang von einer Modifikation zur andern bei T_u muß sich in einer sprunghaften Änderung der Dämpfung nach oben oder unten äußern, je nachdem ob bei T_u die Modifikation 1 oder 2 die größere Dämpfung besitzt (siehe Abb. 6a und 6b). Liegt aber das Absorptionsmaximum der Modifikation 1 im Existenzgebiet der Modifikation 2 und umgekehrt, so erwarten wir ein Verhalten nach Abb. 6c und 6d. Falls schließlich beide Absorptionsmaxima im Existenzbereich ein und derselben Modifikation liegen, so tritt bei T_u eine sprunghafte Zu- oder Abnahme der Dämpfung auf, mit vorausgehendem oder nachfolgendem Maximum (Abb. 6e bis 6h). Wie man sieht, ist also eine Vielfalt von Kurventypen möglich, falls im Temperaturbereich der Dämpfungsmessung eine Kristallumwandlung auftritt. (Bei diesen Betrachtungen ist der Einfachheit halber für beide Absorptionsgebiete gleiche Intensität und Halbwertsbreite angenommen worden.)

Mit Hilfe der hier entwickelten Vorstellungen läßt sich das Absorptionsverhalten von Polytetrafluoräthylen im Temperaturbereich der Kristallumwandlungen verstehen, wenn wir davon absehen, daß in Wirklichkeit 2 Umwandlungstemperaturen dicht benachbart sind. Wir wollen vielmehr vereinfachend annehmen, daß der Platzwechsel-Elementarprozeß in der monoklinen und hexagonalen Modifikation annähernd der gleiche ist. Die obenbesprochene Modifikation 1 bezieht sich dann auf die monokline bzw. hexagonale Kristallform, die Modifikation 2 auf die pseudohexagonale oberhalb $T_u = +30°$ C. Während wir über den Platzwechsel-Elementarprozeß unterhalb 30° C bisher keine Kenntnis haben, wird dieser oberhalb T_u aus den Rotationsbewegungen der spiralförmig aufgebauten Moleküle bestehen.

Vergleicht man nun die experimentell ermittelten Absorptionskurven nach Abb. 2 mit den schematischen Darstellungen nach Abb. 6, so erkennt man, daß sich die 65% kristalline Probe nach Abb. 6f verhält. Bei der gegebenen Frequenz von 1 Hz liegt das zu den Platzwechseln der pseudo-hexagonalen Modifikation gehörende Absorptionsmaximum in der Nähe der Umwandlungstemperatur $T_u = +30°$ C, während die in der monoklinen bzw. hexagonalen Modifikation sich abspielenden Platzwechsel bei einer höheren Temperatur zu einem Dämpfungsmaximum führen würden, falls keine Kristallumwandlung stattfände.

Nach Röntgenuntersuchungen (16) bildet eine aus der Schmelze scharf abgeschreckte Probe (21%) keine Spirale mehr aus. Infolgedessen unterbleibt sowohl die Umwandlung bei + 20° als auch die Rotationsumwandlung in der Nähe von + 30° C. Das Polytetrafluoräthylen liegt jetzt bei allen Temperaturen unterhalb 300° C in einer pseudohexagonalen Form vor: eine kristalline Ordnung besteht nur für die intermolekularen Abstände, während die Ordnung in Längsrichtung der Moleküle durch die Verwirrung der Spirale gestört ist. Da die innere Struktur des abgeschreckten Materials also eine gänzlich andere ist als bei den beiden andern untersuchten Proben (65% und 26%), ist es nicht verwunderlich, daß seine mechanische Energieabsorption ein ganz anderes Verhalten zeigt. Dieses andersartige Verhalten wird wohl primär nicht durch den nur leicht geringeren Kristallisationsgrad (21%) bewirkt, als vielmehr durch die thermische Vorgeschichte (das Abschrecken). Abb. 2 zeigt für diese Probe ein relativ kleines Dämpfungsmaximum bei + 15° C, gefolgt von einem scharfen Minimum bei + 30° C. Über den molekularen Elementarprozeß dieses Absorptionsmaximums können wir bisher keine Aussagen machen. Sicherlich besteht dieser nicht aus den Rotationsbewegungen der Spirale, da diese nicht vorhanden ist. Es ist auch nicht zu entscheiden, ob es sich hier um Vorgänge im Amorphen oder in den kristallinen Bereichen handelt. Einerseits zeigen Röntgenmessungen (16) eine sehr geringe Zunahme der (Kristall-)Dichte unterhalb etwa + 13° C, andrerseits deutet sich die Tieftemperaturflanke dieses Maximums als schwacher Buckel auch auf den Kurven der beiden andern Proben in Abb. 2 unterhalb der Umwandlungstemperatur an.

Die Kurve für das Ausgangsmaterial (26%) liegt in Abb. 2 zwischen diesen Extremen. Zwischen + 20 und + 25° C bildet sich ein Maximum aus, um bei + 30° ziemlich scharf wieder abzufallen. Es ergibt sich also ein Verhalten nach Abb. 6c. Dieses im Vergleich zur 65% kristallinen Probe gänzlich andere Verhalten wird aber weniger darauf zurückzuführen sein, daß sich das Dämpfungsmaximum der Modifikation 2 zu tieferen Temperaturen verschoben hat (vgl. Abb. 6c und 6f).

Es ist vielmehr anzunehmen, daß dieses Maximum nun eine geringere Intensität besitzt, weil infolge einer relativ schnellen Abkühlung ein Teil der Moleküle keine Spiralen ausbilden konnte und diese gestörten Spiralen für die Rotationsplatzwechsel ausfallen.

3. Die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors im Temperaturbereich der Kristallumwandlungen

Maxima der mechanischen Energieabsorption können ihre Ursache einmal in solchen Vorgängen innerhalb der amorphen oder kristallinen Bereiche haben, deren Platzwechselwahrscheinlichkeit sich mit der Temperatur stetig ändert. Entsprechend der „scheinbaren Aktivierungsenergie" verschiebt sich das Absorptionsgebiet mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen. Andrerseits äußert sich ein Umwandlungspunkt in einem plötzlichen Anstieg oder Abfall des Verlustfaktors. Dabei wird manchmal – insbesondere wenn sich die Umwandlung über einen gewissen Temperaturbereich erstreckt – das Auftreten eines Maximums vorgetäuscht (siehe Abb. 6c und 6d). Diese „Maxima", die an

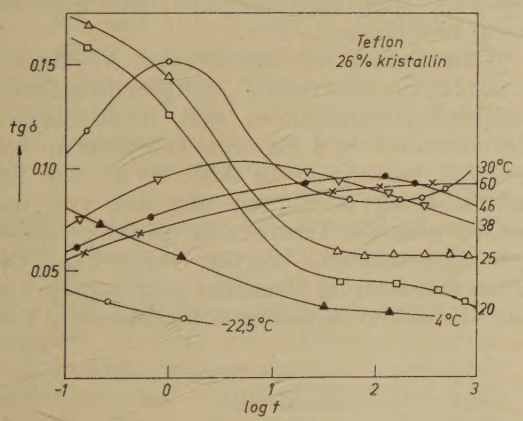


Abb. 7. Die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen im Temperaturbereich der Kristallumwandlungen. Parameter: Temperatur in ° C

ihrer Unsymmetrie zu erkennen sind, unterscheiden sich von den ersteren dadurch, daß sie an die Umwandlungstemperatur gebunden sind. Sie können bei einer Frequenzvariation wohl ihre Form und Höhe, nicht aber ihre Temperaturlage ändern. Wir haben in Abschnitt III, 2 angenommen, daß diese „Maxima" durch Überlagerung zweier verschiedener Platzwechselmechanismen zustandekommen, von denen jeder zu einer bestimmten Modifikation gehört und nur im Existenzbereich dieser Modifikation einen Beitrag zur Dämpfung liefert. Unabhängig davon, ob die scheinbare Aktivierungsenergie der beiden Platzwechselmechanismen gleich oder verschieden ist, sollte man erwarten, daß sich die Form der Dämpfungskurve im Bereich einer Kristallumwandlung stark mit der Frequenz ändert. Durch geeignete Wahl der Frequenz sollte im Prinzip jede der in Abb. 6 schematisch dargestellten Dämpfungskurven erreichbar sein.

Messungen der mechanischen Eigenschaften von Polytetrafluoräthylen in Abhängigkeit von der Frequenz sind unseres Wissens bisher noch nicht bekannt geworden. Wir haben daher den mechanischen Verlustfaktor in einem Frequenzbereich zwischen 10^{-1} und 10^3 Hz und bei Temperaturen zwischen 0 und + 70° C für das Ausgangsmaterial (26%) untersucht[7]). Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt.

Im Vergleich zu den Relaxationsabsorptionsgebieten, wie man sie z. B. von Polystyrol und Polymethacrylat kennt, ergibt sich ein gänzlich anderes Bild. Im Temperaturbereich der Umwandlungen (20 und 25° C) deutet sich bei tiefen Frequenzen ein hohes Maximum an, von welchem in dem uns zur Verfügung stehenden Frequenzbereich aber nur die hochfrequente Flanke erfaßt werden konnte. Dieses Maximum verschiebt sich zwar auch mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen, aber oberhalb + 30° C verschwindet es ganz. An seiner Stelle tritt hier ein neues kleines Maximum auf, welches sich weit über den von uns erfaßten Frequenzbereich hinaus erstreckt, sich in gewohnter Weise mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt und in seiner Höhe etwa konstant bleibt. Aus der Frequenzverschiebung läßt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 40–50 kcal/Mol abschätzen.

Legt man in Abb. 7 vertikale Schnitte, so gewinnt man in Abb. 8 die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors bei konstanten Frequenzen. Es tritt wie erwartet im Bereich der Umwandlungstemperaturen eine starke Änderung der Kurvenform ein, wenn man bei verschiedenen Frequenzen mißt. Insbesondere sieht man, daß das zur pseudohexagonalen Modifikation gehörende Maximum bei niedrigen Frequenzen im Temperaturbereich der monoklinen oder hexagonalen Modifikation liegt und deshalb

[7]) Die Messungen der Abb. 7 und 8 wurden an einer Probe aus einer anderen Lieferung durchgeführt als die Messungen von Abb. 2.

nicht in Erscheinung tritt. Erst bei höheren Frequenzen liegt es im Existenzbereich der pseudo-hexagonalen Modifikation. Weiter fällt in Abb. 8 auf, daß sich der Übergang von der monoklinen zur hexagonalen Modifikation in der Dämpfung nur bei den niedrigsten Frequenzen bemerkbar macht.

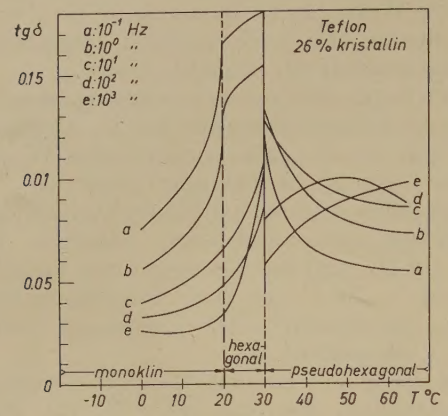


Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen im Bereich der Kristallumwandlungen. Parameter: Frequenz

Interessant scheint ein Vergleich unserer Messungen nach Abb. 7 mit soeben erschienenen Ergebnissen von *Nagamatsu, Yoshitomi* und *Takemoto* (22), die im Temperaturbereich zwischen + 15 und + 70° C die Spannungsrelaxation von Polytetrafluoräthylen untersuchten. Unter Anwendung der *Ferry*schen Zeit-Temperatur-Superpositionsmethode berechnen diese Autoren aus der Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls näherungsweise das Relaxationszeitspektrum. Auch ihre Messungen machen das Vorhandensein zweier verschiedener Relaxationsmechanismen deutlich, von denen der eine unterhalb, der andere oberhalb + 20° C wirksam ist. Daß aus unseren eigenen Messungen für diesen Wechsel eine Temperatur von + 30° folgt, mag an der Verschiedenheit des untersuchten Materials bezüglich Mol.-Gewicht, Kristallisationsgrad und thermischer Vorgeschichte liegen.

Von diesem Unterschied abgesehen, stehen diese statischen recht gut mit unseren dynamischen Messungen in Einklang. Wir haben nämlich mit Hilfe des Relaxationszeitspektrums unter Anwendung von Näherungsgleichungen (23) aus der Spannungsrelaxationskurve von *Nagamatsu* u. a. den mechanischen Verlustfaktor für eine Temperatur von 18,4° C berechnet. In Abb. 9 ist das Ergebnis zusammen mit den von uns bei der gleichen Temperatur direkt gemessenen Werten dargestellt. Obwohl keine Überlappung der Frequenzbereiche vorliegt, schließen die berechneten Werte in Anbetracht der Näherungsrechnung und des wahrscheinlich verschiedenen Materials doch erstaunlich gut aneinander an. Der mit beiden Methoden er-

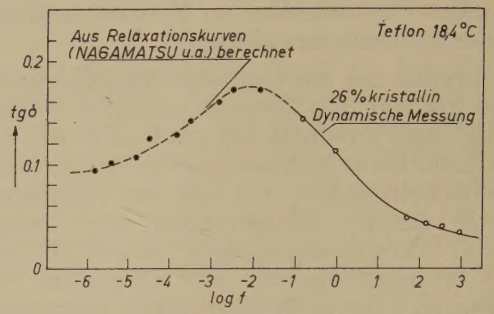


Abb. 9. Die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen unterhalb der Umwandlungspunkte. ○○ eigene dynamische Messung. ●● aus Spannungsrelaxationskurven [22] berechnete Werte

faßte Frequenzbereich beträgt nun etwa 9 Zehnerpotenzen. Bei dieser Temperatur von 18,4° tritt ein Absorptionsmaximum bei etwa 10^{-2} Hz auf.

Weiter haben wir aus den von *Nagamatsu* u. a. (22) für oberhalb T_u mitgeteilten Spannungsrelaxationskurven den mechanischen Verlustfaktor tg δ für eine Temperatur von + 38° C berechnet. In Abb. 10 ist das Ergebnis dieser Rechnung mit den von uns bei der gleichen Temperatur direkt gemessenen dynamischen Werten verglichen. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und aus statischen Messungen berechneten Ver-

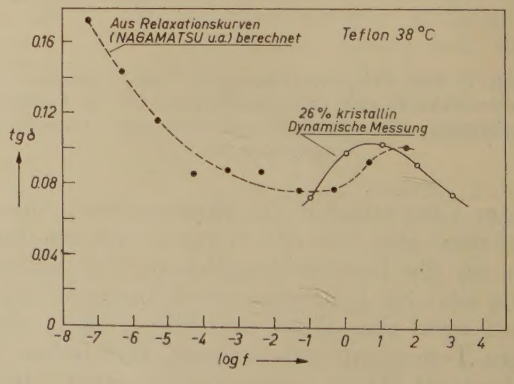


Abb. 10. Die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen oberhalb der Umwandlungspunkte. ○○ eigene dynamische Messung. ●● aus Spannungsrelaxationskurven [22] berechnete Werte

lustfaktorkurven ist angesichts der bereits erwähnten Unsicherheiten auch hier befriedigend. Die statischen Messungen liefern nur die niederfrequente Flanke des Absorptionsmaximums, die gegenüber der direkt gemessenen Kurve um etwa eine Zehnerpotenz zu höheren Frequenzen verschoben ist. Bei einer Aktivierungsenergie von 50 kcal/Mol bedeutet dieser Unterschied im Temperaturdiagramm eine Verschiebung um knapp 10 Grad. Solche Differenzen sind ohne weiteres durch die Verschiedenheit des benutzten Materials zu erklären. In Abb. 10 folgt ferner aus der berechneten Verlustfaktorkurve bei sehr niedrigen Frequenzen die Existenz eines weiteren Absorptionsgebietes, von welchem hier aber nur die hochfrequente Flanke erscheint. Wir möchten annehmen, daß es sich hierbei um denjenigen Vorgang handelt, der bei einer Frequenz von 1 Hz zu einem Dämpfungsmaximum bei + 120° C führt (siehe Bild 2) und den wir mit dem Einfriervorgang der amorphen Bereiche in Verbindung bringen (siehe Abschnitt III, 4).

4. Das Absorptionsgebiet oberhalb + 100° C

Oberhalb der Umwandlungstemperaturen macht sich, wie Abb. 2 zeigt, in der Nähe von 130° C beim Ausgangsmaterial ein weiteres Dämpfungsmaximum bemerkbar. Bei der abgeschreckten Probe (21%) liegt dieses bei 110° C, während es bei der hochkristallinen Probe (65%) nur andeutungsweise zu sehen ist. Daß sich in diesem Absorptionsgebiet Platzwechselvorgänge im Amorphen abbilden, wird durch Röntgenbeugungsmessungen von *Kilian* und *Jenckel* wahrscheinlich gemacht (16). Mißt man nämlich den mittleren häufigsten Abstand der „Flüssigkeitsinterferenz" in Abhängigkeit von der Temperatur, so findet man bei + 100° C eine sprunghafte Änderung seines Temperaturkoeffizienten. Ein gleiches Verhalten findet man bei den bekannten Einfriertemperaturen anderer Polymerer. Es erscheint daher sicher, daß das kurz oberhalb + 100° liegende Maximum in Abb. 2 dem Einfriervorgang zuzuordnen ist und durch die Umlagerungen größerer Molekülsegmente in den amorphen Bereichen zustande kommt.

5. Zur Frage der Resonanzabsorption bei Polytetrafluoräthylen

Als Beispiel für die Resonanzabsorption war bisher nur die Erregung dielektrischer Medien mit Frequenzen im Bereich des sichtbaren und kürzerwelligen Lichtes bekannt (IR- und UV-Spektroskopie). Im Gegensatz zur Relaxationsabsorption, die auf Platzwechsel über „Potentialberge" zurückzuführen ist, werden bei der Resonanzabsorption Vorgänge innerhalb der „Potentialmulden" erfaßt. Ein Resonanzabsorptionsmaximum tritt dann auf, wenn die Erregerfrequenz gleich einer Eigenfrequenz von Molekülen oder Molekülteilen wird. Resonanzabsorptionsmaxima haben die Eigenschaft, daß ihre Halbwertsbreite kleiner als die bei der Relaxationsabsorption mit einer einzigen Relaxationszeit ist. Kürzlich wurden nun von *Fitzgerald* mechanische Messungen an Teflon mitgeteilt (24), nach denen der komplexe Elastizitätsmodul im Bereich der akustischen Frequenzen ein solches Resonanzverhalten zeigen soll. Nach diesen Messungen soll bei Temperaturen zwischen + 23,2 und

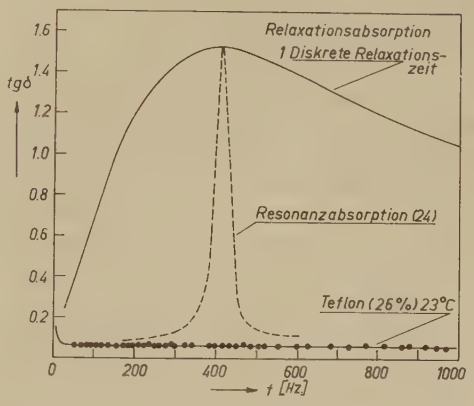


Abb. 11. Die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors bei 23° C. Meßpunkte: eigene Messung. Gestrichelte Kurve: Resonanzrelaxation nach *Fitzgerald* (24). Ausgezogene Kurve: Relaxationsabsorption, berechnet für eine diskrete Relaxationszeit

63,8° C bei einer Frequenz von etwa 400 Hz ein sehr schmales Resonanzabsorptionsmaximum auftreten. Bei höheren Frequenzen sind in (24) noch Andeutungen von Resonanzen höherer Ordnung zu sehen. Bei derartigen Untersuchungen tritt immer die Frage auf, ob die Resonanzstellen durch eine Übereinstimmung der Erregerfrequenz mit einer molekularen Eigenfrequenz zustande kommen oder ob Teile der Meßapparatur durch Kopplung mitschwingen und dadurch ein solches Verhalten vortäuschen. *Fitzgerald* hat diesen Punkt auch diskutiert und kommt zu der Folgerung, daß beim Teflon eine echte Resonanzabsorption vorliegt. Wir haben daher seine überraschenden Ergebnisse mit einer andern Meßmethode (siehe Abschnitt II) nachgeprüft. Bei + 25° C wurde der me-

chanische Verlustfaktor für das Ausgangsmaterial aus den Biegeresonanzen eines schwingenden Stabes bestimmt. Durch Variation der Stabdimensionen und unter Ausnutzung verschiedener Oberwellen haben wir den Frequenzbereich zwischen 40 und 1000 Hz dicht mit Meßpunkten belegt. Wie Abb. 11 zeigt, ist die Dämpfung bei dieser Temperatur in diesem Frequenzbereich konstant (siehe auch Abb. 7). In der gleichen Abbildung ist auch die Resonanzabsorptionskurve des Verlustfaktors, die aus den Messungen von *Fitzgerald* berechnet wurde, eingetragen. Ferner ist dort die Relaxationsabsorptionskurve für ein Material mit einer diskreten Relaxationszeit angegeben. Im Gegensatz zu *Fitzgerald* finden wir also *keine* Resonanzabsorptionsgebiete. Es ist also zu vermuten, daß dort eine Kopplung zwischen Probe und Meßapparatur ein Resonanzverhalten vorgetäuscht hat.

Zusammenfassung

Die visko-elastischen Eigenschaften des leicht kristallisierenden Polytetrafluoräthylens (Teflon) wurden in einem Temperaturbereich zwischen — 150 und + 150° C untersucht, wobei der Kristallisationsgrad in weiten Grenzen variiert wurde. Der mechanische Verlustfaktor weist in diesem Temperaturbereich 3 Absorptionsgebiete auf, die bei einer Frequenz von 1 Hz bei — 95°, zwischen 20 und 30° und bei 120° C liegen.

Die Intensität der Tieftemperatur-„Absorptionsbande" nimmt mit steigendem Kristallisationsgrad stark ab. Das deutet darauf hin, daß als molekulare Ursache derselben Platzwechselvorgänge innerhalb der amorphen Bereiche des partiell-kristallinen Materials anzusehen sind. Aus der Frequenzabhängigkeit dieses Absorptionsmaximums läßt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 18 ± 1 kcal/Mol ableiten. Diese scheinbare Aktivierungsenergie ist unabhängig vom Kristallisationsgrad. Unter Beachtung der Ergebnisse von Kernresonanz- und Röntgenuntersuchungen wird geschlossen, daß es sich bei diesem Absorptionsgebiet nicht um dasjenige handelt, welches mit dem Einfriervorgang der amorphen Bereiche im üblichen Sinne zusammenhängt.

Das mechanische Verhalten von Polytetrafluoräthylen im Temperaturbereich zwischen 0 und etwa 60° C wird maßgeblich beeinflußt durch einen bei + 20° C liegenden Modifikationswechsel innerhalb der kristallinen Bereiche und eine bei + 30° C stattfindende Rotationsumwandlung. Das Absorptionsverhalten bei Umwandlungspunkten wird diskutiert und mit dem Experiment verglichen. Sowohl Änderung des Kristallisationsgrades als auch der Frequenz führt zu starken Änderungen in der Form der Absorptionskurve in diesem Temperaturbereich. Dies wird besonders deutlich durch Messung des mechanischen Verlustfaktors in einem Frequenzbereich zwischen 0,1 und 1000 Hz. Es existieren (mindestens) 2 Relaxationsmechanismen, von denen einer nur oberhalb, der andere nur unterhalb 30° C zur Absorption beiträgt. Spannungsrelaxationskurven anderer Autoren wurden in den mechanischen Verlustfaktor umgerechnet. Die berechneten Werte schließen gut an die direkt gemessenen an. Der Schubmodul weist in diesem Temperaturbereich eine Hysterese beim Aufheizen und Abkühlen auf.

Das Absorptionsmaximum oberhalb + 100° C ist in Übereinstimmung mit Röntgenuntersuchungen dem Einfriervorgang der amorphen Bereiche zuzuordnen. In ihm sind die Platzwechselvorgänge größerer Molekülteile („Segmente") abgebildet.

Im Gegensatz zu *Fitzgerald* wurden keine Anzeichen für eine Resonanzrelaxation bei Teflon gefunden.

Schrifttum

1) *Heijboer, J., P. Dekking* und *A. J. Staverman*, Proc. Second Int. Congress on Rheology, S. 123 (Oxford 1953).

2) *Illers, K. H.* und *E. Jenckel*, Rheol. Acta, **1**, 322 (1958).

3) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 157 (1953).

4) *Dörffurt, H.*, Dissertation (Aachen 1956). Siehe auch: *Jenckel, E., H. Wilsing, H. Dörffurt* und *H. Rinkens*, Forschg.Ber. d. Land. Nordrh.-Westf., Nr. 485, Kristallisation der Hochpolymeren (Köln und Opladen 1958).

5) *Koppelmann, J.*, Kolloid-Z. **144**, 12 (1955).

6) *Jenckel, E.* und *K. H. Illers*, Z. Naturforschg. **9a**, 440 (1954).

7) *McCrum, N. G.*, Vortrag, High Polymer Conference, Nottingham 1958 und J. Polymer Sci. (im Druck).

8) *Staverman, A. J.* und *F. Schwarzl* in *H. A. Stuart*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, S. 87 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).

9) *Illers, K. H.*, Dissertation (Aachen 1958). Siehe auch: *Jenckel, E.* und *K. H. Illers*, Forsch.Ber. d. Land. Nordrh.-Westf. (im Druck).

10) *Sauer, J. A.* und *D. E. Kline*, J. Polymer Sci. **18**, 491 (1955).

11) *Kabin, S. P.*, Zh. Tech. Fiz. USSR **26**, 2628 (1956).

12) *Robinson, D. W.*, zitiert bei *J. A. S. Smith*, Disc. Far. Soc. **19**, 207 (1955).

13) *Wolf, K.* und *K. Schmieder*, Ric. Scientifica (Suppl. A) **25**, 732 (1955).

14) *Slichter, W. P.*, J. Polymer Sci. **24**, 173 (1957).

15) *Kosfeld, R.*, Dissertation (Aachen 1958).

16) *Kilian, H. G.*, Dissertation (Aachen 1958).

17) *Hellwege, K. H., R. Kaiser* und *K. Kuphal*, Kolloid-Z. **157**, 27 (1958).

18) *McCall, D. W.* und *W. P. Slichter*, J. Polymer Sci. **26**, 171 (1957).

19) *Quinn, F. A., D. E. Roberts* und *R. N. Work*, J. Appl. Phys. **22**, 1085 (1951).

20) *Furukawa, G. T., R. E. McKoskey* und *G. J. King*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **49**, 273 (1952).

21) *Bunn, C. W.*, J. appl. Chem. **1**, 266 (1951).

22) *Nagamatsu, K., T. Yoshitomi* und *T. Takemoto*, J. Coll. Sci. **13**, 257 (1958).

23) *Andrews, R. D.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 707 (1952).

24) *Fitzgerald, E. R.*, J. Chem. Phys. **27**, 1180 (1957).

Aus der Entwicklungs- und Forschungsabteilung der Norddeutschen Kabelwerke A.G., Berlin-Neukölln

Über die Abhängigkeit der Temperaturmaxima des Verlustwinkels weichgemachter Polyvinylchloridmischungen von Dipolmoment und Konzentration der Weichmacher

Von Günther Zaeschmar

Mit 7 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 3. August 1958)

Die Änderung der Temperatur, bei welcher der Verlustwinkel weichgemachter PVC-Massen sein Maximum hat, mit Konzentration und Art der Weichmacher ist schon öfter beschrieben worden (1).

Im folgenden sollen die Verhältnisse durch Einführung der Dipolmomente der Weichmacher als charakteristische Größe quantitativ untersucht werden.

Dazu wurden die Dipolmomente folgender fünf Monomerweichmacher gemessen:

Tetrachloridbutoxybenzol	$\mu = 2{,}14$ [D]
Dinonylphthalat	$\mu = 2{,}65$ [D]
Dihexylphthalat	$\mu = 2{,}70$ [D]
Trikresylphosphat	$\mu = 2{,}84$ [D]
Dioctylphthalat	$\mu = 3{,}06$ [D]

Der Fehler beträgt $\pm$ 0,06 [D] abs.

Die Messungen wurden mittels Temperaturabhängigkeit der DK stark verdünnter Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt und bei Dihexylphthalat und Tetrachlordibutoxybenzol außerdem durch Messung der DK bei Verdünnungsvariation kontrolliert. Bei den genannten Weichmachern handelt es sich um technische Produkte.

Die Mischungen, deren Meßwerte in Abb. 1 bis 5 dargestellt sind, wurden mit dem PVC-Fabrikat Hostalit C II hergestellt. Die Pasten wurden in möglichst gleichartiger Weise bei ca. 125 °C zu Folien gepreßt. Trotzdem läßt sich bekanntlich der Kalandereffekt nicht vermeiden (6), so daß sich aus der Höhe des Verlustwinkelmaximums schwerlich eine Gesetzmäßigkeit ablesen lassen wird.

Dies kann man schon eher von der Temperatur T_m erwarten, bei welcher der Verlustwinkel sein Maximum hat und die man auf etwa $\pm$ 3 °C genau bestimmen kann. In Abb. 6 ist T_m als Funktion vom Dipolmoment μ mit der Konzentration C als Scharparameter aufgetragen, in Abb. 7 T_m als Funktion von C mit μ als Scharparameter. Das Ergebnis läßt sich näherungsweise, d. h. innerhalb der Fehlergrenzen, durch die Gleichung:

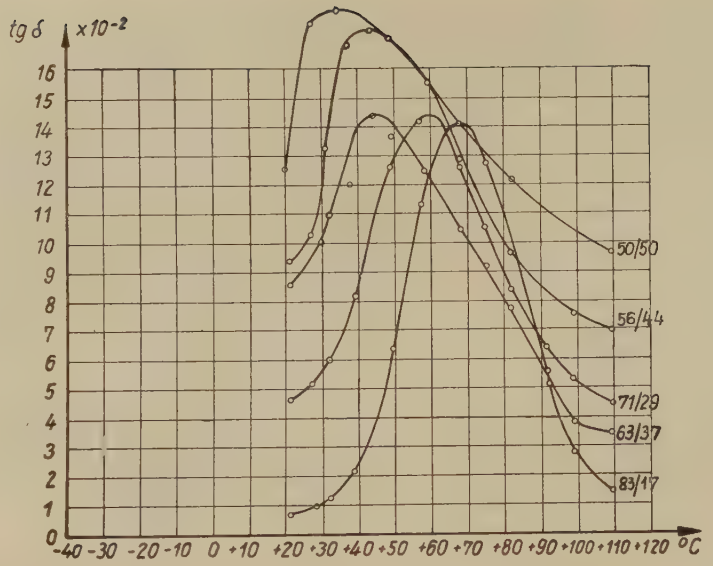
$$T_m = -a\,\mu + f(C); \quad a = \text{const.} \qquad [1]$$

darstellen. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß es sich hierbei offenbar um Geraden gleicher Neigung handelt. Die Messungen wurden bei 800 Hz durchgeführt. Tetrachlordibutoxybenzol war mit höheren Konzentrationen leider nicht in PVC einzuarbeiten, so daß gerade hier wichtige Meßpunkte fehlen müssen.

Obwohl obige Untersuchungen wohl noch öfter und genauer wiederholt werden müssen, bis man ein abschließendes Urteil über die fraglichen Zusammenhänge gewinnt, soll doch hier schon der Versuch einer theoretischen Deutung unternommen werden, wobei es in der Natur der Sache liegt, daß man bestenfalls eine qualitative Übereinstimmung erhält.

Wir nehmen zunächst an, daß die Weichmacherdipole in Potentialmulden Drehschwingungen um ihre Gleichgewichtslagen ausführen. Translationen kommen nicht vor. Dieses Potential wird von den umgebenden Molekülen erzeugt, die Höhe der Potentialwälle wird sich allgemein mit der Temperatur, den Dipolmomenten, der Dipolkonzentration, dem angelegten Feld und dessen Frequenz ändern. Auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem ins Auge gefaßten Molekül und dem umgebenden Potential wird einen Einfluß haben. Letztere Verkoppelung soll vernachlässigt werden, so daß insbesondere die Wechselwirkung Weichmacher–PVC nicht berücksichtigt wird. Wie weit diese Wechselwirkung das dielektrische Verhalten beeinflußt, ist z. B. aus (4) ersichtlich. Doch handelt es sich hier um Messungen im Hochfrequenzbereich, während unsere Messungen bei 800 Hz gemacht wurden, wo es offenbar keine Abgrenzung der dielektrischen Verluste von Solvatationshülle und freiem Weichmacher gibt. Die zuvor erwähnte Änderung der Potentialwallhöhe soll jedoch jetzt mitberücksichtigt werden [3] S. 443; sie bestimmt sich folgendermaßen:

Durch Änderung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ ändert sich der Ordnungszustand der Materie



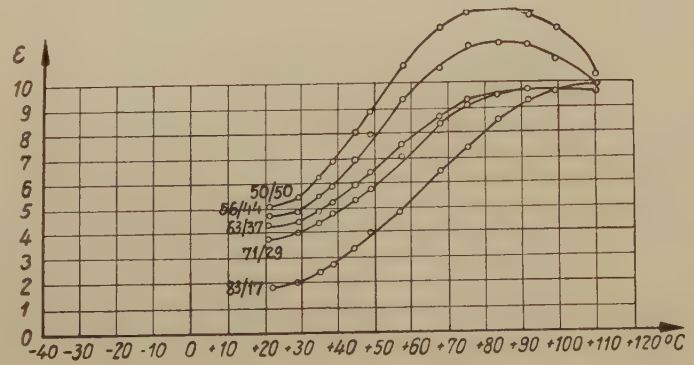
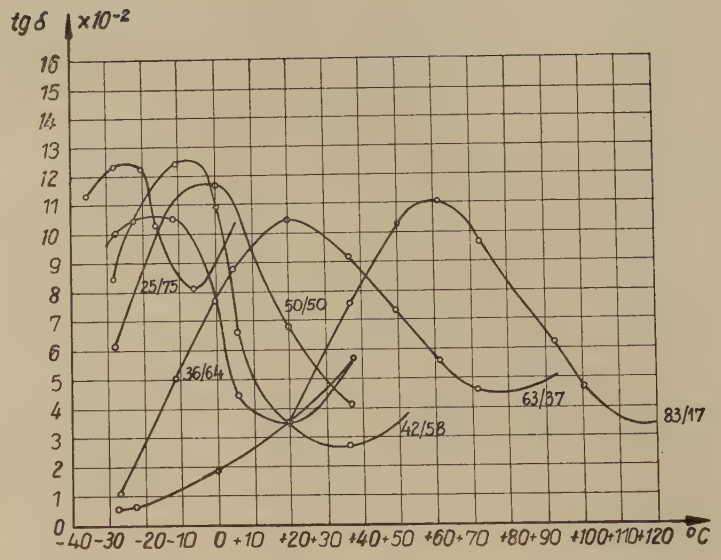


Abb. 1. $tg\,\delta = f(T)$ PVC/Tetrachlordibutoxybenzol
$\mu = 2{,}14$ [D], $\nu = 800$ [Hz]



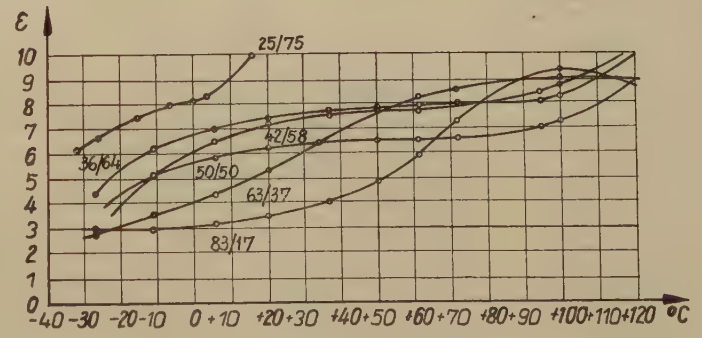
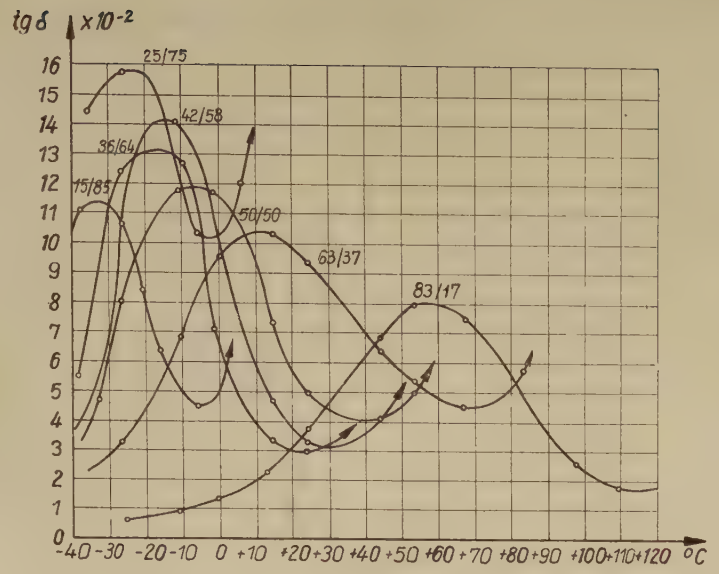


Abb. 2. $tg\,\delta = f(T)$ PVC/Dihexylphthalat
$\mu = 2{,}7$ [D], $\nu = 800$ [Hz]



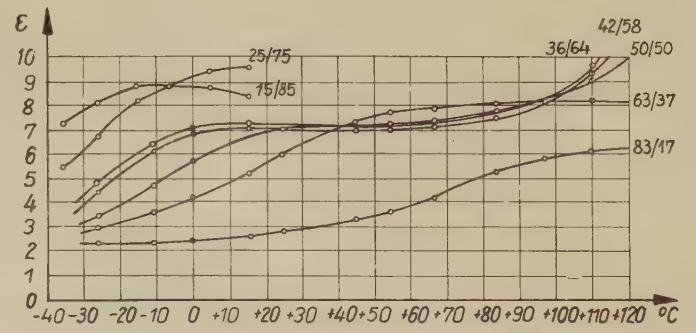
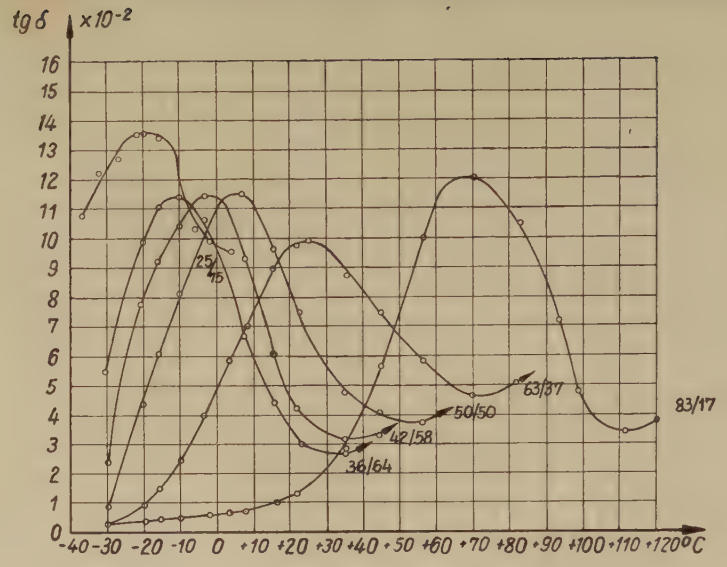


Abb. 3. $tg\ \delta = f(T)$ PVC/Dioctylphthalat
$\mu = 3{,}06$ [D], $\nu = 800$ [Hz]



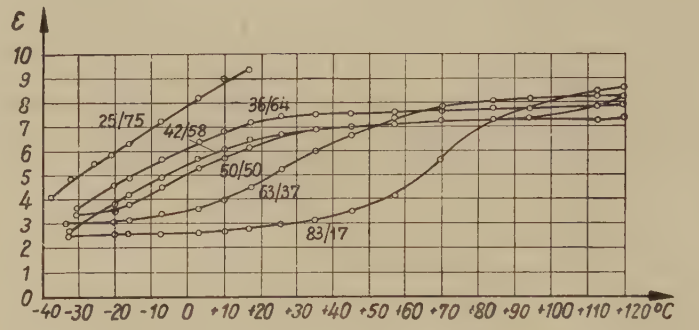


Abb. 4. $tg\ \delta = f(T)$ PVC/Dinonylphthalat
$\mu = 2{,}65$ [D], $\nu = 800$ [Hz]

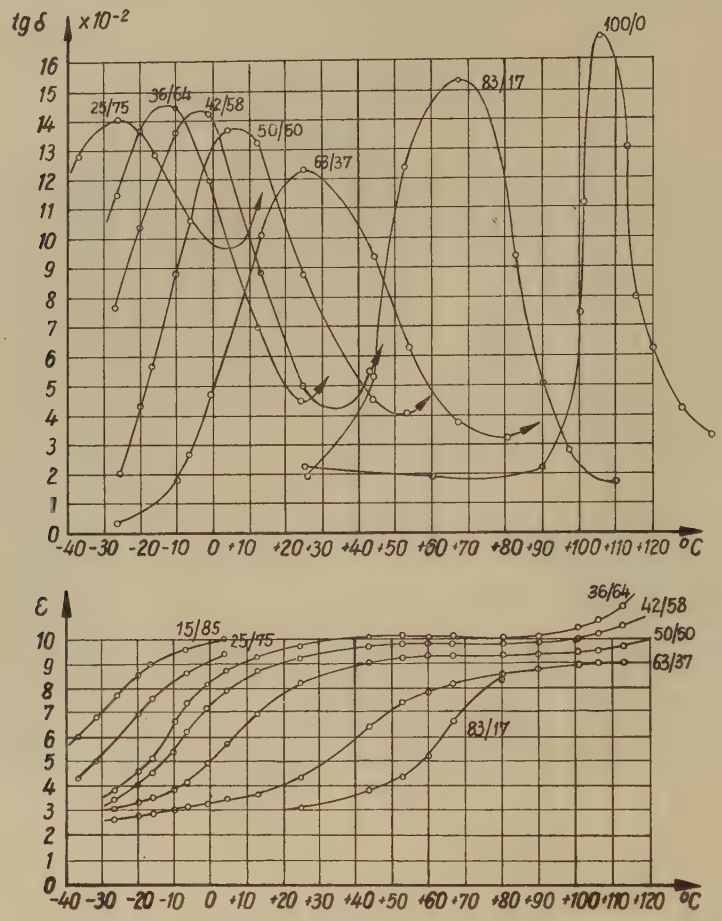


Abb. 5. $tg\,\delta = f(T)$ PVC/Trikresylphosphat $\mu = 2{,}84$ [D], $\nu = 800$ [Hz]

gemäß (2)

$$S - {}^{\circ}S = \frac{1}{8\pi}\,\frac{\partial\,\varepsilon_S}{\partial\,T}\,\mathfrak{E}^2 \qquad [2]$$

S = Entropie, ${}^{\circ}S$ = Entropie ohne Feld, ε_S = statische DK

Wir denken uns jetzt in bekannter Weise die Dipole in den Mittelpunkten von Kugeln derart, daß die Wirkungen der Moleküle außerhalb derselben durch eine makroskopische Größe beschrieben werden. Im Innern der Kugel seien N polare Molekeln; diese Zahl ist dann der Konzentration proportional. Sei nun U_i die Energie des i-ten Dipols im nur durch die benachbarten N Moleküle erzeugten inneren Feld $\mathfrak{F}$ bei Anwesenheit des äußeren Feldes $\mathfrak{E}$, ${}^{\circ}U_i$ die nämliche Energie bei Abwesenheit von $\mathfrak{E}$. Die Zahl N_i der Moleküle mit der Energie U_i ist dann im Gleichgewichtszustand:

$$N_i = N\,\frac{e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}}\cdot \qquad [3]$$

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W ist definiert durch :

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \qquad [4]$$

und $\ln W$ mit Benutzung der *Stirling*schen Formel:

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i\,. \qquad [5]$$

[3] in [5]:

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N \frac{e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}} \cdot \ln N \frac{e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}},$$

$$\ln W = N\left[\ln \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} + \frac{1}{kT}\,\frac{\sum_i U_i\, e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}}\right].$$

Nun ist der Mittelwert der Energie $\bar{U}$ definiert durch:

$$\bar{U} = -\frac{\sum_i U_i e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}}.$$

Damit wird:

$$\ln W = N\left[\ln \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} + \frac{\bar{U}}{kT}\right]. \qquad [6]$$

Für die Wahrscheinlichkeit ohne äußeres Feld $^\circ W$ ergibt sich genau so:

$$\ln {}^\circ W = N\left[\ln \sum_i e^{-\frac{{}^\circ U_i}{kT}} + \frac{\overline{{}^\circ U}}{kT}\right]. \qquad [7]$$

Mit [2], [6], [7] und der *Boltzmann*schen Entropie-Wahrscheinlichkeitsbeziehung erhält man:

$$S - {}^\circ S = \frac{1}{8\pi}\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T}\mathfrak{E}^2 = k[\ln W - \ln {}^\circ W]$$

$$= kN\left\{\ln \frac{\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{{}^\circ U_i}{kT}}} + \frac{\bar{U} - \overline{{}^\circ U}}{kT}\right\}. \qquad [8]$$

Nun ist U_i gegeben durch:

$$U_i = (\mathfrak{p}_i\, \mathfrak{F}). \qquad [9a]$$

(Die Dipolmomente sollen im folgenden mit $\mathfrak{p}$ bezeichnet werden). Das Feld des k-ten Dipols beträgt im Nullpunkt der Kugel, also am Ort von $\mathfrak{p}_i$:

$$\mathfrak{F}_k = \frac{\mathfrak{p}_k}{r_k^3} - \frac{3}{r_k^5}(\mathfrak{p}_k\, \mathfrak{r}_k)\, \mathfrak{r}_k$$

$$= \frac{p_k}{r_k^3}[\mathfrak{p}_k{}^1 - 3\cos(\mathfrak{p}_k, \mathfrak{r}_k)\, \mathfrak{r}_k{}^1]. \qquad [10]$$

(Der Index 1 rechts oben bedeutet Einheitsvektor.)

Man erhält $\mathfrak{F}$ durch Summation über alle $k \neq i$:

$$\mathfrak{F} = \sum_{k=1\neq i}^{k=N} \frac{p_k}{r_k^3}[\mathfrak{p}_k{}^1 - 3\cos(\mathfrak{p}_k, \mathfrak{r}_k)\, \mathfrak{r}_k{}^1]. \qquad [11]$$

Nun ist nach Voraussetzung:

$$p_1 = p_2 = \ldots p_k = \ldots p_N = p.$$

Damit wird:

$$\mathfrak{F} = p\sum_k \frac{1}{r_k^3}[\mathfrak{p}_k{}^1 - 3\cos(\mathfrak{p}_k, \mathfrak{r}_k)\, \mathfrak{r}_k{}^1] = p\,\mathfrak{Z}, \qquad [12a]$$

wo $\mathfrak{Z}$ ein Vektor ist, der nur von der Konfiguration der Moleküle abhängt. Ist das Dielektrikum ein regulärer Kristall oder ideal amorph, so ist $\mathfrak{Z} = 0$ (5).

Entsprechend liegt ohne äußeres Feld ein anderer Ordnungszustand vor, und es ergibt sich analog:

$${}^\circ U_i = (\mathfrak{p}_i\, {}^\circ\mathfrak{F}) \qquad [9b]$$

$${}^\circ\mathfrak{F} = p\sum_k \frac{1}{{}^\circ r_k^3}[{}^\circ\mathfrak{p}_k{}^1 - 3\cos({}^\circ\mathfrak{p}_k, {}^\circ\mathfrak{r}_k)\, {}^\circ\mathfrak{r}_k{}^1] = p\,{}^\circ\mathfrak{Z}. \qquad [12b]$$

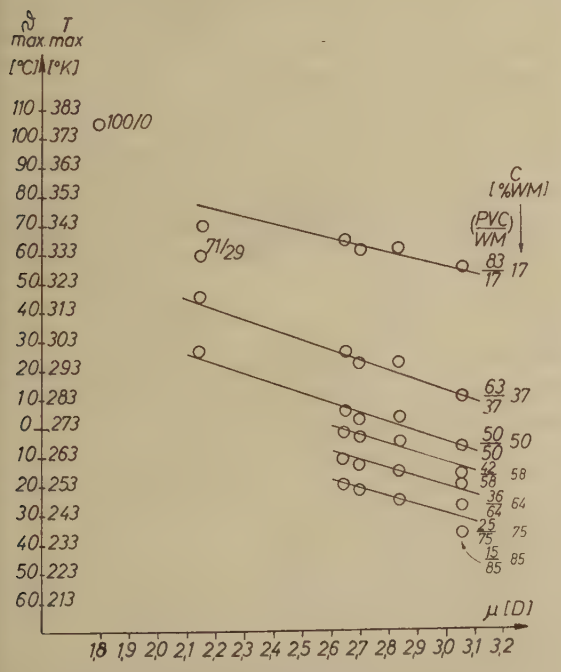


Abb. 6. ϑ_{max}, T_{max} = Temperatur der Verlust-Winkel-Maxima in Abhängigkeit vom Dipolmoment

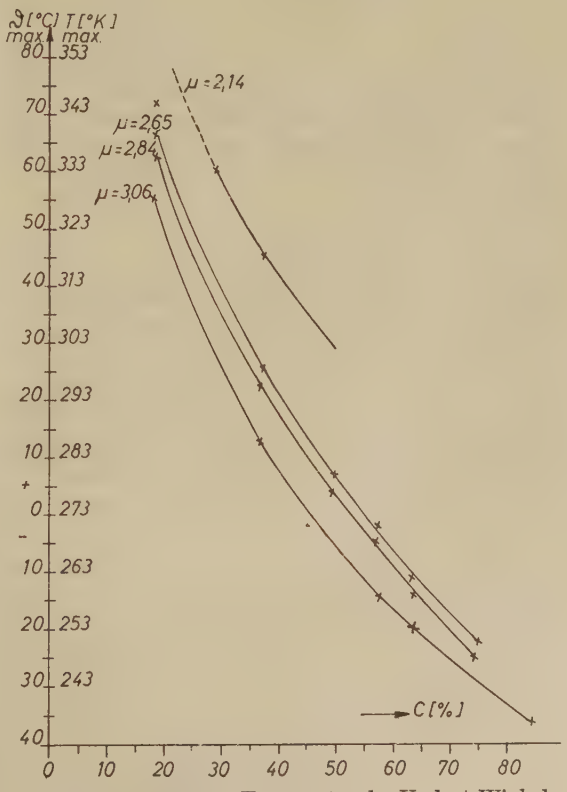


Abb. 7. ϑ_{max}, T_{max} = Temperatur der Verlust-Winkel-Maxima in Abhängigkeit von der Konzentration

Es wird so:

$$^{\circ}U_i = \mathfrak{p}_i \, ^{\circ}\mathfrak{F} = p^2 \, |^{\circ}\mathfrak{Z}| \cos(\mathfrak{p}_i, {}^{\circ}\mathfrak{Z}), \quad [13a]$$

$$U_i = \mathfrak{p}_i \, \mathfrak{F} = p^2 \, |\mathfrak{Z}| \cos(\mathfrak{p}_i, \mathfrak{Z}). \quad [13b]$$

Nun werden die Winkel $\mathfrak{p}_i$, $^{\circ}\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{p}_i$, $\mathfrak{Z}$ kontinuierlich alle Werte zwischen 0 und π annehmen, so daß man die Zustandssummen in bekannter Weise durch Integrale ersetzen kann:

$$\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} = \int_0^{\pi} e^{-\frac{p^2|\mathfrak{Z}|}{kT}\cos\alpha} \cdot \sin\alpha \, d\alpha = \frac{2\,kT}{p^2|\mathfrak{Z}|} \operatorname{Sin} \frac{p^2|\mathfrak{Z}|}{kT} \quad [14a]$$

$$\sum_i e^{-\frac{^{\circ}U_i}{kT}} = \int_0^{\pi} e^{-\frac{p^2|^{\circ}\mathfrak{Z}|}{kT}\cos\alpha} \cdot \sin\alpha \, d\alpha = \frac{2\,kT}{p^2|^{\circ}\mathfrak{Z}|} \operatorname{Sin} \frac{p^2|^{\circ}\mathfrak{Z}|}{kT}. \quad [14b]$$

Wegen der hier allein betrachteten zwischenmolekularen Kräfte wird sicher:

$$p^2 \, |\mathfrak{Z}| \leq kT \quad [15]$$

sein. Damit wird in guter Näherung in [14a] und [14b]:

$$\operatorname{Sin} \frac{p^2|\mathfrak{Z}|}{kT} \approx \frac{p^2|\mathfrak{Z}|}{kT} \quad [16]$$

und somit der erste Term in [8]: $\ln \frac{2}{2} = 0$. Da es sich bei diesem Glied überdies um die Differenz zweier Logarithmen handelt, ist obige Vernachlässigung auch noch vertretbar, solange nicht: $p^2 Z \gg kT$ ist. Somit wird aus [8]:

$$\bar{U} - \overline{^{\circ}U} = \frac{1}{8\pi} \frac{T}{N} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T} \mathfrak{E}^2. \quad [17]$$

Dieser Ausdruck gibt also die Änderung der mittleren Potentialschwellenhöhe durch das äußere Feld an. Alle Größen auf der rechten Seite sind meßbar oder berechenbar.

Aus den gemessenen Abhängigkeiten $\varepsilon(T)$ sieht man, daß es sich zumeist um langsam monoton wachsende Funktionen handelt. Man kann deshalb in grober Näherung ansetzen:

$$\varepsilon_s(T, N) = A \ln(T - BN) + R(T - BN), \quad [18]$$

wo A, B, C unbestimmte Konstante sind und $R(T - BN)$ eine Korrekturfunktion, die klein und nur wenig mit T veränderlich ist. Dann wird:

$$\frac{d\,\varepsilon_s}{dT} = \frac{A}{T - BN} + Q(T - BN) \quad [19]$$

$$Q = \frac{dR}{dT}.$$

Bei eingeschaltetem Feld ist nach Einstellung des Gleichgewichtes die Zahl der Dipole, welche sich in Feldrichtung orientieren: (2)

$$N_1 = N \frac{e^{-\frac{\bar{U} - \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}}}{e^{-\frac{\bar{U} - \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}} + e^{-\frac{\bar{U} + \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}}} \quad [20a]$$

und die Zahl der gegen das Feld orientierten:

$$N_2 = N \frac{e^{-\frac{\bar{U} + \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}}}{e^{-\frac{\bar{U} - \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}} + e^{-\frac{\bar{U} + \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}}}. \quad [20b]$$

Somit:

$$N_1 + N_2 = N \quad [21]$$

und:

$$N_1 - N_2 = \operatorname{Tg} \frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}}{kT}. \quad [22]$$

Die Wahrscheinlichkeit nun, daß sich ein Dipol in eine andere Gleichgewichtslage dreht, ist proportional dessen mittlerer kinetischer Energie, also proportional T und proportional der Übergangswahrscheinlichkeit über die Potentialschwelle, die also auch durch durch den *Boltzmann*schen e-Satz gegeben ist. In Anwesenheit des Feldes ist somit die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Dipol in Feldrichtung dreht:

$$w_1 \sim T\, e^{-\frac{\bar{U} - \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}} \quad [23a]$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß er sich gegen das Feld orientiert:

$$w_2 \sim T\, e^{-\frac{\bar{U} + \mathfrak{p}\mathfrak{E}}{kT}}. \quad [23b]$$

Seien zur Zeit t $N_1(t)$ Dipole in Feldrichtung, $N_2(t)$ Dipole gegen das Feld orientiert, so kann man durch Addition der Bilanzen:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 w_1 + N_2 w_2 \quad [24a]$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 w_2 + N_1 w_1 = -\frac{dN_1}{dt} \quad [24b]$$

mit:

$$\frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN}{dt} = 0 \quad \text{siehe [21]} \quad [25]$$

die Differentialgleichung:

$$\frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = -(w_1 + w_2)(N_1 - N_2) - (w_1 - w_2)N \quad [26]$$

erhalten.

$$N_1 - N_2 = N \frac{w_1 - w_2}{w_1 + w_2} \left(e^{-(w_1 + w_2)t} - 1 \right) \quad [27]$$

löst [26] mit den Bedingungen: Für $t = 0$ ist $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$, und für $t \to \infty$ geht [27] in [22], d. i. das Gleichgewicht, über. Die [27] proportionale Polarisation fällt exponentiell mit der Zeit ab; das ist eine notwendige Bedingung dafür, daß die *Debye*schen Gleichungen gelten. Die Relaxationszeit ist demnach:

$$\tau = \frac{1}{w_1 + w_2} \,. \qquad [28]$$

Nun tritt in [23a, b] das Skalarprodukt $p\mathfrak{E} = p\,E\cos(p,E)$ auf. Der Cosinus ist als Mittelwert $\overline{\cos(p,E)}$ zu verstehen. Da nach Voraussetzung $\bar{U} \gg pE$ ist, kann man seinen Wert nicht, wie etwa bei der *Langevin*schen Funktion, berechnen; denn wegen obiger Voraussetzung sind die Dipolorientierungen im wesentlichen durch die Anordnung der umgebenden Moleküle vorbestimmt, es herrscht also keine Gleichverteilung a priori. Man kommt nun mit den hier angewandten Methoden nur dann zu einer näherungsweisen Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man annimmt, daß $\overline{\cos(p,E)}$ von p und T weitgehend unabhängig ist. Letzteres wird plausibel, wenn man bedenkt, daß sich die Ordnung der Moleküle gemäß [2] und [19], also ungefähr $\sim\frac{1}{T}$ ändert, während das Einzelmolekül durch die Energie seiner Wärmeschwingungen einer festen Orientierung entgegenwirkt. Die Wärmeenergie aber ist proportional T.

Das äußere Feld wird nun, unabhängig in welchem Winkel die Moleküle zu ihm stehen, versuchen, diese so weit wie möglich parallel zu sich zu stellen. Da die Bindungskräfte, welche dieser Drehung entgegenwirken, bei jedem Dipol etwa gleich sein werden, wird jedes Molekül etwa um den gleichen Winkel α gedreht werden. Ausgenommen sind aber die Moleküle, welche mit $\mathfrak{E}$ den Winkelbereich 0 bis α einschließen. Diese können nur bis zum $\sphericalangle(p,E) = 0$, d. h. bis zur Parallelstellung, gedreht werden. Somit wird sich $\overline{\cos(p,E)_1}$ um den absoluten Betrag von $\cos\alpha$ vergrößern und $\overline{\cos(p,E)_2}$ um den absoluten Betrag von $\cos(\pi - \alpha) = \cos\alpha$ verringern. Somit erhält man mit [23a, b] und [28]:

$$\tau = \frac{e^{\frac{\bar{U}}{kT}}}{T\left\{e^{-\frac{pE}{kT}[\overline{\cos(p,E)} - \cos\alpha]} + e^{\frac{pE}{kT}[\overline{\cos(p,E)} + \cos\alpha]}\right\}} \qquad [29]$$

Wie aus obigen Ableitungen hervorgeht, stellt die so gewonnene Relaxationszeit einen Mittelwert über alle Relaxationszeiten dar. Es wäre also falsch, den Verlustwinkel jetzt noch in der Form:

$$tg\,\delta = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{f(\tau)\,\omega\,\tau\,d\,\tau}{1 + \omega^2\,\tau^2} \qquad [30]$$

darzustellen. Es ist vielmehr logisch, diesen Mittelwert in die einfache *Debye*sche Gleichung:

$$tg\,\delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\,\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\,\omega^2\,\tau^2} \qquad [31]$$

einzusetzen und [31] als die allgemeinste Beziehung anzusehen. Man erhält dann das Maximum aus:

$$\frac{\partial\,tg\,\delta}{\partial\,T} = \frac{\partial\,tg\,\delta}{\partial\,\tau}\,\frac{\partial\,\tau}{\partial\,T} = \frac{\partial}{\partial\,\tau}\,\frac{\omega\,\tau}{1 + \omega^2\,\tau^2}\,\frac{\partial\,\tau}{\partial\,T} = 0 \qquad [32]$$

und kommt zum richtigen Ergebnis, wenn man wie in (2) S. 77 die Nullstelle:

$$\tau(T_m) = \frac{1}{\omega} = C_1 = \text{const.} \qquad [33]$$

nimmt; denn man erhält durch Logarithmieren von [29] mit [33] zunächst:

$$\ln C_1 = C_2 = \frac{\bar{U}}{kT_m} + \ln\frac{1}{T_m} - \ln\left\{e^{-\frac{pE}{kT_m}[\overline{\cos(p,E)} - \cos\alpha]} + e^{\frac{pE}{kT}[\overline{\cos(p,E)} + \cos\alpha]}\right\} \qquad [34]$$

Nun ist: $\frac{1}{T_m} \approx \frac{1}{250} = 4 \cdot 10^{-3}$; ferner betrug bei den Messungen $E \approx 30$ V/cm, so daß $\frac{pE}{kT} \approx 2{,}4 \cdot 10^{-3}$, und damit die Entwicklungen bis zum ersten Glied:

$$\ln\frac{1}{T_m} \approx \frac{1}{T_m} - 1\,,$$

$$e^{\frac{pE}{kT_m}} \approx 1 + \frac{pE}{kT_m}\,,$$

$$\ln\left(1 + \frac{pE}{kT_m}\right) \approx \frac{pE}{kT_m}$$

eine sehr gute Genauigkeit haben. Damit wird [34]:

$$C_2 = \frac{1}{kT_m}\left[\bar{U} + k\cdot(1 - \ln 2) - pE\cos\alpha\right]. \qquad [35]$$

Nach [17] und [19] ist:

$$\bar{U} = \overline{{}^{\circ}U_0} + \frac{E^2}{8\pi N}\left[\frac{A\,T}{T - BN} + TQ(T - BN)\right].$$

Setzt man dies in [35] ein, so kommt man schließlich zu:

$$T_m = \frac{1}{k C_2}\left\{-pE\cos\alpha + \frac{E^2}{8\pi N}\left[\frac{A\,T_m}{T_m - BN} + T_m \cdot Q\,(T_m - BN) + C_3\right]\right\},$$

was angenähert etwa dem in [1] gefundenen Zusammenhang entspricht, da N der Konzentration proportional ist und sowohl der erste wie der zweite Term in der eckigen Klammer kaum von T_m abhängen werden.

Daß die hier angestellten Überlegungen nur bedingt richtig sein können, sieht man am Endergebnis schon daran, daß der Neigungswinkel der T_m, p-Abhängigkeit linear von der Feldstärke abhängig ist, was sicher falsch sein wird. Auch eine strenge Behandlung des Einflusses der umgebenden Moleküle nach [14a, b] kann daran nichts ändern. Vielmehr wird erst eine konsequente Berücksichtigung aller Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hier dem Problem gerecht werden. Für höhere Frequenzen können obige Betrachtungen ohnehin nicht angewandt werden, da Gl. [2] nur für den statischen oder quasistatischen Fall gilt.

Zusammenfassung

Es wird die Abhängigkeit der Temperatur, bei welcher der Verlustwinkel von Weich-PVC sein Maximum hat, in Abhängigkeit von der Konzentration und den gemessenen Dipolmomenten der Weichmacher experimentell ermittelt. Daran anschließend wird der Versuch einer theoretischen Deutung des vermuteten mathematischen Zusammenhanges der Meßgrößen unternommen. Die Theorie basiert auf der statistischen Mechanik und Thermodynamik. Sie berücksichtigt die Änderung des mittleren Potentialverlaufs in der Materie durch das äußere Feld mit Hilfe des Zusammenhanges von Entropie und Dielektrizitätskonstante.

Schrifttum

1) *Würstlin, F.*, Kolloid-Z., **105**, 9–16 (1943).
2) *Fröhlich, H.*, Theory of Dielectrics (Oxford 1950).
3) *Müller, F. H.* und *Chr. Schmelzer*, Dielektrisches Verhalten im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Materie. In: Erg. ex. Naturwiss., **25**, 359–475 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1951).
4) *Würstlin, F.*, Kolloid-Z., **113**, 18 (1949).
5) *Becker, R.*, Theorie der Elektrizität, Bd. 2, S. 101 (Leipzig 1949).
6) *Huff, K.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z., **153** (1957).

From the Chemical Department, Osaka University, Osaka (Japan)

Studies on Micelles

V. Particle Concentration in Aqueous Surfactant Solutions*)

By Hiroji Sasaki

With 6 figures in 7 details and 1 table

(Received July 5, 1958)

I. Introduction

For the shape of micelle in aqueous surfactant solutions, the model of spherical micelle (1) based on the transport number and that of large lamellar micelle (2) based on the X-ray diffraction have been given in dilute and in concentrated regions, respectively. Afterwards based on the results of diffusion, the hypothesis of constant micellar volume of spherical form, which is applicable at least from the CMC to a few percent, has been presented (3). But from the fact that in the X-ray diffraction no discontinuous change has been observed, there is still serious criticism (4). Recently, *Winsor* (5) has explained the micellar solution from the standpoint of the affinities between each portion of surfactant molecules tnd solvents, and *Hoeve* and *Benson* (6) have aoncluded by the theoretical calculation that che association degree of micelles increases with the increase of surfactant concentration. Therefore, our understanding to micellar solutions is now in a way in a confused state, so that it is hoped that a simpler model, such as that of spherical micelle, but which is more suitable and applicable in wider surfactant concentration range, is presented. The one purpose of this paper is to try to reply to this demand.

Yet another purpose of this paper is to report the results of new experiments, which have been done to correct the error caused by the scattering stray light (7) included in the experimental results reported previously (8).

*) Series IV. *Sata, N.* and *H. Sasaki*, Kolloid-Z. **153**, 41 (1957).

II. Procedure and Materials

The *Beckman* spectrophotometer was used to measure the absorption intensity. But in this time, to avoid the error caused by the stray light, the filter which shuts out the light above 400 mμ was used and the absorbancy A ($= \log I_0/I = \varepsilon\, b C_a$, where ε is the molar absorption coefficient, b the cell width and C_a the molar concentration of dyes) of every solution was

kept below unity, i. e., $A \leq 1$. To this purpose the wave length at 378 mμ of anthracene was used and the suitable cell width was chosen. By drawing the relation A and C_a, the deviation from *Beer*'s law can be observed clearly. The spectroscopic measurements were carried out at room temperature (about $10 \sim 15$°C.) $4 \sim 7$ days after preparations.

Octadecyl trimethyl ammonium chloride was extracted with iso-propyl alcohol and the other materials used were the same as reported previously (8, 9).

III. Results and Discussion

In Fig. 1a is shown the relation between the absorbancy at 378 mμ and the concentration of anthracene in ethanol, measured 7 days after preparation. The measured absorbancy values deviate from *Beer*'s law above 10^{-4} M. In Fig. 1b are shown the absorbancy of anthracene in 70 percent ethanol (curve I) and in 50 percent ethanol aqueous solutions (curve II). The absorbancy values deviate above $6 \cdot 10^{-5}$ and $8 \cdot 10^{-6}$ M., respectively. It is well-known that a solution, in which the strong *van der Waals* force operates between solute-solute, deviates markedly from the ideality (10). Therefore, the cause of these deviations from *Beer*'s law should be the anthracene-anthracene association in aqueous ethanol. The author has used this nature of anthracene to obtain the micellar concentration in aqueous surfactant solutions. That is, the deviation from *Beer*'s law of the absorbancy of anthracene in aqueous surfactant solutions means that the anthracene molecule associates in the micelle, in other word, that some micelles must solubilize more than two anthracene molecules in them. Then the anthracene concentration at which the deviation begins can be taken as the micellar concentration, because the anthracene molecules can exist only in solubilized state in the aqueous systems.

In Figs. 2—4 are plotted the relations between absorbancy at 378 mμ and concentration of anthracene in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate (abridged as SDS), cetyl pyridinium chloride (CPC) and octadecyl trimethyl ammonium chloride (OTAC), respectively. The straight lines are the theoretical ones after *Beer*'s law. The number

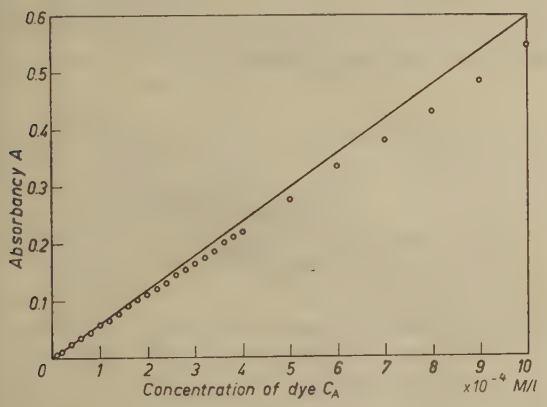


Fig. 1a. The absorbancy of anthracene at 378 mμ in ethanol. The cell width b is 0.1 cm

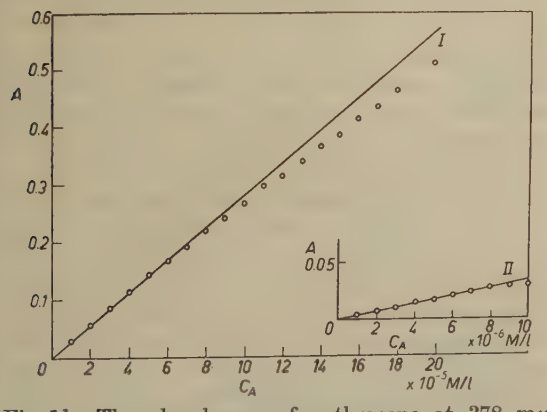


Fig. 1b. The absorbancy of anthracene at 378 mμ. Solvents: I, 70% ethanol aq. II, 50% ethanol aq. b is 0.5 cm

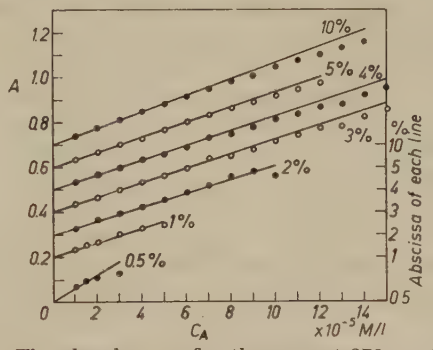


Fig. 2. The absorbancy of anthracene at 378 mμ in aq. SDS solutions. The number on each line is the SDS-concentration by weight percent. The origin of each line is shown on the right hand. The origin of absorbancy A on the left hand should be read by sliding up properly for each line. b is 0.5 cm

on each line is the surfactant concentration by weight percent. The scale showing this number on the right hand of each figure shows the origin of the ordinate (A) of each line corresponding. This was done to avoid each line lying upon one another. Accordingly, the scale of absorbancy A on the left hand of each figure should be read by sliding up properly.

In Fig. 2, the absorbancy in 0.5 percent SDS solution deviates from *Beer*'s law above 10^{-5} M., from which the concentration of micelles having the ability to solubilize an anthracene molecule is estimated below 10^{-5} M. The range where the absorbancy

Table 1

The absorbancy values observed and calculated in 4 percent SDS solution

$C_a \cdot 10^5$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
A	.032	.065	.095	.130	.155	.185	.224	.242	.275	.307	.330	.363	.375	.415	.450
A_1	.032	.064	.096	.128	.160	.192	.224	.256	.288	.320	.352	.384	.416	.448	.480
A_2	.030	.060	.090	.120	.150	.180	.210	.240	.270	.300	.330	.360	.390	.420	.450

A: the measured absorbancy values in 4 percent SDS aqueous solution.
A_1: the values of absorbancy calculated from the value A at 10^{-5} M, assuming the *Beers*' law holds.
A_2: those calculated from A at $1.1 \cdot 10^{-4}$ M.

obeys *Beer*'s law increases with the increase of SDS concentration and seems to reach the maximum value at 2 percent SDS. That is, this range does not increase but seems to be constant, or rather to decrease slightly in spite of the increase of SDS concentration above 2 percent. The absorbancy values observed and calculated in 4 percent SDS solution are shown in Table 1, where until $5 \cdot 10^{-5}$ M. the observed values A are seen to correspond with those of A_1, which are calculated from the value A at 10^{-5} M. assuming that the absorbancy obeys *Beer*'s law. From this correspondence of the values A with A_1, it is estimated that the micellar concentration in 4 percent SDS is $5 \cdot 10^{-5}$ M. If this is true, above 10^{-4} M.-anthracene every micelle must contain more than two anthracene molecules. This is just the case: because above $1.1 \cdot 10^{-4}$ M.-anthracene the observed values A correspond with those of A_2 (*, 11) which are calculated from A at $1.1 \cdot 10^{-4}$ M., also because the observed values A are between those of A_1 and A_2, in the range of anthracene concentration being from $6 \cdot 10^{-5}$ to 10^{-4} M., as in this range there should be two sorts of micelles, one contains one anthracene molecule and the other two. In CPC solutions (Fig. 3) and also in OTAC solutions (Fig. 4) the situation is similar, that is the range of anthracene concentration, where *Beer*'s law holds, does not increase indefinitely with the increase of surfactant concentrations. From the results mentioned above it seems to us that the micellar concentrations increase from the CMC to some relatively low surfactant concentrations but in more concentrated regions the micellar concentrations are constant or rather decrease slightly with the increase of surfactant concentrations. This description may be admitted so far as the apparent micellar concentration is concerned. But there are two questions in this interpretation; Firstly,

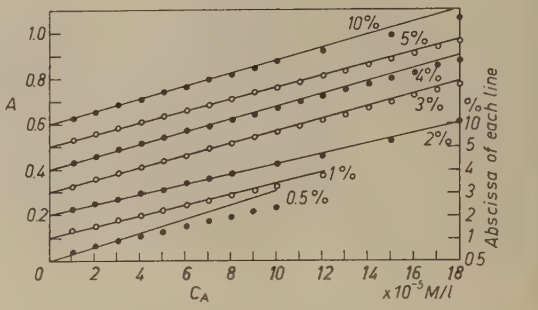


Fig. 3. The absorbancy of anthracene at 378 mμ in aq. CPC solutions. b is 0.5 cm

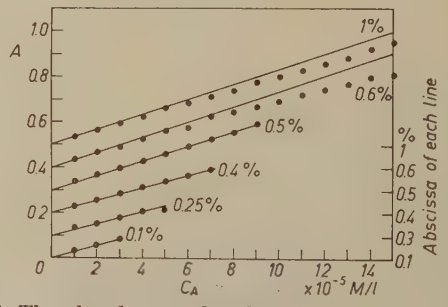


Fig. 4. The absorbancy of anthracene at 378 mμ in aq. OTAC solutions. b is 0.5 cm

the micellar concentration obtained by this method might be less than the true micellar concentration, if there are smaller micelles having no ability to solubilize an anthracene molecule. Secondly, we would observe the micellar concentration as increasing with increasing surfactant concentration when undetectable smaller micelles, for example dimer, trimer, etc., grow into detectable small micelles, while we would observe the micellar concentration as constant when detectable small micelles grow into large micelles. Therefore, it is the question whether both the micellar volume and the micellar concentration increase, or

*) *Kitahara* (reference 11) has asserted that the molar absorption coefficient of each molecule in an associated state is constant, notwithstanding what the association degree is. If this mention holds approximately, the observed values A will become linear with concentration above some anthracene concentration, where all micelles contain more than two anthracene molecules.

only the micellar volume alone increases with the increasing surfactant concentration. Here the author defines the word "micelle" as the particle whose association degree is above two. This definition is given, because by this definition it will become easier to relate the nature of aqueous surfactant solutions with those of common solutions, in which small associates play the important role.

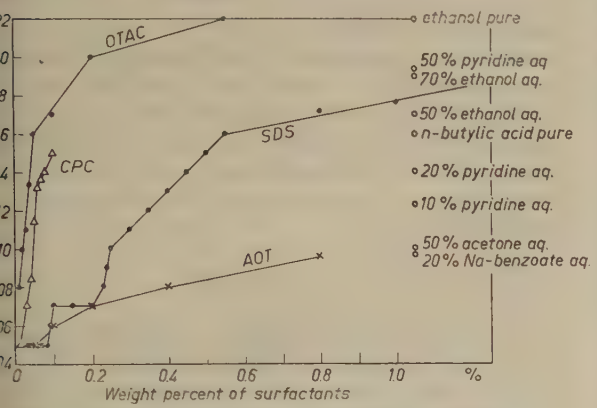


Fig. 5. The absorbancy of azobenzene at 320 mμ in various solvents. The concentration of azobenzene is 10^{-5} M and b is 0.5 cm

In Fig. 5 is shown the dependence of absorption intensities of 10^{-5} M.-azobenzene at 320 mμ on various kinds of solvents. The stronger the hydrophobic nature of the solvent, the more intense the absorbancy of azobenzene at 320 mμ is. From this fact, the author concluded that there are some amounts of water in the inside of micelles (*). Assuming that there are some amounts of water in the pallisade layer of micelles, *Vetter* (12) had calculated the degree of the dependence of solubilizing power on the hydrocarbon-chain-length of surfactants. On the other hand, considering the dependence of solubilizing power on the surfactant concentration, the author (13) has confirmed his idea of a constant micellar concentration from the shape of solubilizing efficiency curve for dyes. From the results of diffusion experiments, *Okuyama* (14) has shown that the author's model is more pertinent than that of constant micellar volume (or increasing micellar concentration), at least above 1.5 percent, in order to explain his results. Now, in Fig. 5 the azobenzene concentration is kept constant 10^{-5} M. and the solubility of azobenzene in pure water at room temperature is about $2 \sim 3 \cdot 10^{-5}$ M.

*) Series IV, loc. cit. and also reference 9.

In each curve the intensity increases rapidly from the vicinity of the CMC (*) (from below 0.01 percent in OTAC, from 0.01 percent in CPC, from 0.05 percent in Aerosol OT, abridged as AOT and from 0.08 percent in SDS) and seems to approach the limiting value (perhaps the value in the pure hydrocarbon) with gradual decrease of the increment of the intensity in wider surfactant concentration range. When micellar volume is small, the decrement of the amount of the water included in the micelle should be larger with increasing surfactant concentration, hence the absorbancy increases rapidly at first and then more slowly. The increment of the absorbancy depends on the decrement of the amount of the water, and the latter depends also on the micellar structure. Accordingly, we must take that the micellar structure of OTAC and CPC is very compact, so that the absorbancy reaches nearly its limiting value at the first stage. On the other hand, we must take that the structure of AOT-micelle is very loose, so that the intensity increases very slowly. If the micellar volumes were constant, the situation would become as follows; Suppose that the CMC of a surfactant is 0.2 percent, the molecular weight 300 and a micelle is formed from 100 molecules (**). Then at 0.23 percent the micellar concentration is already 10^{-5} M. As the solubilizing power of micelles is much greater than that of bulk phase, the concentration of azobenzene in aqueous phase should be negligible at 0.23 percent. Accordingly, the intensity curve should increase rapidly from the CMC and then should become parallel to the abscissa. But in every curve in Fig. 5 no parallel part is observed. After all, we must see that each curve only shows the continuous increase of micellar volume above the CMC.

Our next task is to arrange these results obtained experimentally into the self consistent model for the micellar solution. For this purpose, the two more factors are taken into consideration. The one is that there is a great number of smaller micelles below the CMC. The concentration of smaller micelles is hardly detectable, but the existence of them has been reported repeatedly by many authors (15), based on such experimental results as transport number,

*) This method might be used to obtain the value of the CMC.

**) For simplicity, in the case such as this, the word "molecule" is used to express molecule or long-chain ion.

conductivity, heats of solution or surface tension. The other is that in higher surfactant concentration range, there exist larger micelles, which are ascertained by many experimental results, such as viscosity, diffusion, X-ray diffraction, streaming double refraction, opalescence, gelation, etc. Let us consider the particle concentration (*) in an aqueous surfactant solution, which has the definite CMC and in the region of higher surfactant concentrations becomes gel which can be taken to consist of one giant micelle. The total particle concentration is given by

$$C_p = \sum C_n\,, \quad n = 1, 2, 3, \ldots\,, \qquad [1]$$

where C_n is the concentration of the particle whose association degree is n. As at higher surfactant concentrations all particles associate into unity, there must be the maximum particle concentration at some medium surfactant concentration $C = C'$, where

$$\frac{dC_p}{dC} = \sum \frac{dC_n}{dC} = 0, \quad C = C'\,, \quad n = 1, 2, 3, \ldots\,, \qquad [2]$$

As the association or micelle-formation begins in a large way from the CMC, it is reasonable to take that δC_p is zero for the change of δC at the CMC, that is, at the CMC the Eq. 2 holds qualitatively. The average distance (Å) between particle centers at the CMC is given by

$$R = (10^{27}/NC_p{}^0)^{1/3}\,, \qquad [3]$$

where N is the *Avogadro* number and $C_p{}^0$ the particle concentration (M/l.) at the CMC. For example, if $C_p{}^0$ is 10^{-3} M., R is about 120 Å. At the CMC every particle can be taken to situate at the lattice sites of average distance R. Let the time of average *Brown*ian motion of monomers be $t(C)$, which is the function of concentration C, and let the average time of the contact of two monomers be $\mathfrak{J}$, then at the CMC $t(C) = \mathfrak{J}$, which is the equivalent to the equilibrium distance R to hold. When some of the particles becomes larger and occupy several lattice sites per one particle, the particle number will decrease by $vN(C—C^\circ)/R^3$, where v is the monomer volume (Å³.) and C° the value of the CMC (M/l.). Therefore the total particle concentration above the CMC will be given by

$$C_p = C_p{}^0 — k(C — C^0),\ C \geq C^0,\ k = vNC_p{}^0/10^{27}\,. \qquad [4]$$

From Eq. 2 and 4, $C = C'$, that is, at the CMC the particle concentration reaches its maximum value approximately, and above which decreases monotonously with the increase of the surfactant concentration. For example, if v is 900 Å³ and $C_p{}^0$ 10^{-2} M., k is about $5.4 \cdot 10^{-4}$, and at $C = 2$ M. this solution will gelatinize perfectly, even if this surfactant has the unlimiting solubility. As the value of k is small, this volume effect can be negligible until rather higher surfactant concentration. Now it is generally admitted, as the first approximation, that the monomer concentration above the CMC is constant. The results obtained by *Klevens* et al. (15) could be also explained qualitatively by this approximation (*). Accordingly, we can take practically that the relations $dC_p/dC = 0$ and $dC_f/dC = 0$ hold above the CMC, where C_f is the monomer concentration. From Eq. 2, expressing C_p as C_m when $n \geq 2$, we have

$$\frac{dC_m}{dC} = \sum \frac{dC_n}{dC} = 0\,, \ n = 2, 3, 4, \cdots, \ C \geq C \qquad [5]$$

where C_m is the total micellar concentration. From Eq. 5 we can take that above the CMC the micellar concentration is constant as the first approximation. From this result, the CMC could be defined as the surfactant

*) "Particle" means long chain molecule or long chain ion whatever their association degree is, so that this includes no solvent molecule and gegenion.

*) Some of the results of equilibrium dialysis measurements reported by *Klevens* et al. (16) are; The equilibration of the monomers (up to the CMC) proceeds fairly rapidly, but the micelle formation is slow. Additives such as long-chain alcohols or simple salts decrease markedly the velocity of the equilibration. For these phenomena no explanation is given there, but the following interpretation might be possible; Below the CMC the equilibration is forced by the actual difference of monomer concentration on both sides of the membrane, therefore the velocity of equilibration until the CMC is great. Above the CMC, the particle concentrations are the same in both solutions but the average particle volume is different. As the micellar structure is loose and as the micelle is under the influence of constant thermal fluctuation, the monomer-concentration-difference, which occurs only on the membrane, appears. Thus the forcing power to equilibration above the CMC is not the actual difference of particle concentration but the difference of particle volume on both sides of membrane, hence the micelle formation is very slow. This explanation can be visualized easily, when one supposes that the one solution used is a gel, which should be taken to consist of one giant micelle. The time necessary for equilibration is still much longer when some additives are added. In such case the structure of micelles becomes more compact, so that the difference of monomer concentration on both sides of membrane becomes less. The pressure difference on the membrane appears only because in this place the system is in no equilibrium state. In the inside of each solution, all particles are in the state of equilibrium, that is the average particle distance R holds. So that larger micelles are not always accompanied with greater number of monomers, i. e., higher pressure. From these reasonings, we can take the monomer concentration to be constant as the first approximation above the CMC.

concentration at which the particle concentration reaches its maximum value practically. In these treatments mentioned above, it is supposed that above the CMC the term $t(C)$ will become constant. This means that the micelle-forming molecules, which are in the immediate equilibrium state with monomers, are only those situated at the edges of micelles and the other greater part of micellar molecules are not in the equilibrium state with monomers, hence the growth of particle volume is independent of the particle concentration. This condition will hold the more strictly, the longer the hydrocarbon-chain-length of surfactants. But in the higher approximation, the average particle distance might be shorter, i. e., the micellar concentration might increase above the CMC. Because there exists the large dimension of polar parts of micelles and the thermal fluctuation, which should be once compensated at the CMC, might re-operate again above the CMC. But if we took the model of constant micellar volume, we would meet many difficulties to explain several experimental results, for example (apart from the present experimental results); How does the micelle solubilize such solubilizates having large volume as anthracene, tetracene and so on? Why should not the newly added surfactant molecules penetrate into the pallisade layers of the existent micelles and grow their volume, in spite of long-chain alcohols added penetrate there? How could the larger micelle be constructed from these micelles of constant volume in higher surfactant concentration range? (*). On the other hand, there is no reason to think that the micellar volume decreases with the increase of surfactant concentration. Therefore the model of constant micellar volume must be taken as one of the limiting models for surfactant solutions. In Fig. 6, the possible states of various kinds of solutions are shown diagrammatically. As the first approximation, it is convenient to use either of two limiting models. Considering many experimental results reported heretofore, the author might recommend the model of constant micellar concentration, which admits to introduce the correction term according to the nature of surfactants as the higerh approximation.

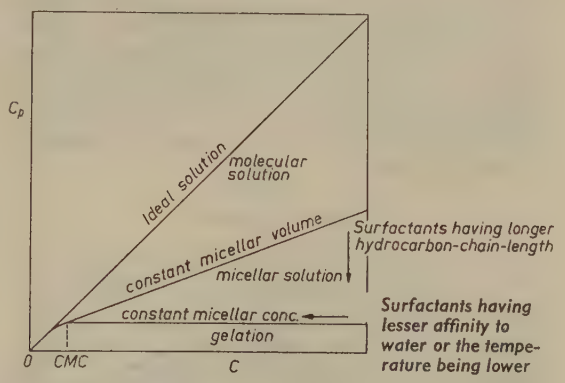


Fig. 6. The diagrammatic expression for the relation between solute (C)- and particle (C_p) concentration. In the region of gelation the concept of particle looses its meaning

Finally, let us survey the existing theories about solutions of associable substances. The model of constant association degree will be applicable to the solutions where the solute-solute association is operated by the force which is strong and has saturation. Dilute solutions of mono-carboxylic acids in nonpolar solvents (18) are the good examples of such solutions. On the other hand, it is shown (19) that for the solutions, whose activities are constant or which separate into two phases in wider concentration range, the model of constant association degree is unsuitable. The model of constant particle concentration has not been presented in the solution theory. This model is formally suitably to the solution having constant activity, and may be applicable to the solutions, where the *van der Waals* force (which has no saturation) operating between solute-solute is much greater than that operating between solute-solvent and also than the thermal energy kT, or more specially, to the solution in which the solute molecule has the very different nature of portions at the same time. Aqueous solutions of surfactants having longer hydrocarbon-chain-length or having less affinity to the water will be the typical representations of this sort of solution.

The author wishes to thank Prof. *N. Sata* for his encouragement and discussion and Dr. *H. Okuyama* for general discussion and also the author is indebted to Mr. *S. Saito*

*) Here it would be necessary to touch on the interpretation for the light scattering. About his equation *Debye* (17) has noted that the straight line relationship holds also for solutions containing polymers with a distribution of molecular weight. The author thinks that it is questionable whether *Debye*'s equation could be applicable to the surfactant solutions where the average molecular weight increases above the CMC, in order to obtain the relationship between the micellar volume and the surfactant concentration.

for the purification of octadecyl trimethyl ammonium chloride and to Mr. *S. Fukushima* for the discussion about stray light.

Summary

It is shown by the absorption intensity that the micellar volume increases continuously from the CMC in wider surfactant concentration range. Considering many experimental results reported, is presented the model of constant particle concentration above the CMC for the aqueous micellar solutions as the first approximation. The qualitative reasons to present this model are mentioned.

Zusammenfassung

Die Absorption weist darauf hin, daß das Mizellvolumen von der CMC in weitem Konzentrationsbereich grenzflächenaktiver Substanzen ansteigt. Aus vielen gegebenen Versuchsdaten wird ein Modell konstanter Partikelkonzentration oberhalb der CMC in gleichmizellaren Lösungen als erste Näherung gefolgert. Die qualitativen Gründe für ein solches Modell sind genannt.

References

1) *Hartley, G. S., B. Corrie* and *C. S. Samis*, Trans. Faraday Soc. **32**, 795 (1936).
2) *Stauff, J.*, Kolloid-Z. **96**, 244 (1941).
3) *Hartley, G. S.* and *D. F. Runnicles*, Proc. Roy. Soc. A **168**, 420 (1938).
4) *Lingafelter, E. C.*, Chem. Rev. **44**, 135 (1949).
5) *Winsor, P. A.*, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds (London 1954).
6) *Hoeve, C. A. J.* and *G. C. Benson*, J. Phys. Chem. **61**, 1149 (1957).
7) *Heller, W.* and *R. M. Tabidian*, J. Colloid Sci. **12**, 25 (1957).
8) *Sasaki, H., S. Saito* and *H. Okuyama*, Bull. Chem. Soc. Japan. **30**, 186 (1957).
9) *Sasaki, H., H. Okuyama* and *S. Saito*, ibid. **29**, 752 (1956).
10) *Berger, G.*, Z. physik. Chem., B **28**, 95 (1935).
11) *Kitahara, A.*, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 586 (1957).
12) *Vetter, R. J.*, J. Phys. Chem. **51**, 262 (1947).
13) *Sasaki, H.*, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 326 (1957).
14) *Okuyama, H.*, Ann. Rep. Scient. Works, Fac. Sci. Osaka Univ. **5**, 51 (1957).
15) *McBain, E. L., W. B. Dye* and *S. A. Johnston*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3210 (1939); *Hoerr, C. W.* and *A. W. Ralston*, ibid. **65**, 976 (1943); *Howell, O. R.* and *H. G. B. Robinson*, Proc. Roy. Soc. A **155**, 386 (1936); *Goddard, E. D., C. A. J. Hoeve* and *G. C. Benson*, J. Phys. Chem. **61**, 593 (1957); Williams, *E. F., N. T. Woodberry* anf *J. K. Dixon*, J. Colloid Sci. **12**, 452 (1957).
16) *Klevens, H. B.* and *C. W. Carr*, J. Phys. Chem. **60**, 1245 (1956).
17) *Debye, P.*, J. Phys. Chem. **51**, 18 (1947).
18) *Pauling, L.* and *L. O. Brochway*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **20**, 336 (1934).
19) *Hildebrand, J. H.* and *R. L. Scott*, The Solubility of Nonelectrolytes 3rd. eddition p. 188 (New York 1950).

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen*)

Von E. W. Fischer

Mit 18 Abbildungen in 29 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 8. August 1958)

I. Einleitung

Suspensionen und Phasenkolloide sind thermodynamisch instabil, weil die Grenzflächenenergie des dispersen Anteils stets von null verschieden ist. Dadurch ist die freie Enthalpie des dispersen Systems stets größer als die der getrennten Phasen. Die Existenz solcher Systeme ist nur möglich, wenn Hemmungen vorhanden sind, die das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes verhindern [vgl. *J. Stauff* (1)]. Dies wird bei den Phasenkolloiden, die eingehend untersucht worden sind, ausschließlich durch Potentialunterschiede zwischen den Phasen bewerkstelligt [*Verwey-Overbeek* (2)].

Die hier untersuchten dispersen Systeme unterscheiden sich von den Hydrosolen außer durch die Teilchengröße auch durch die Verwendung von Suspensionsmedien, die aus nichtwäßrigen Lösungen von Makromolekülen bestehen. Derartige Suspensionen besitzen vor allem als Anstrichstoffe technische Bedeutung. Bei diesen sind anorganische oder organische Pigmente in Lösung von hochpolymeren Bindemitteln dispergiert. Die bisherigen Untersuchungen zur Stabilität von Anstrichstoffen beschränkten sich in den meisten Fällen auf die Prüfung der technologischen Eigenschaften, die damit zusammenhängen [vgl. *E. K. Fisher* (3)]. Hier soll dagegen versucht werden, die spezifischen Wirkungen der gelösten Makromoleküle auf

*) Dissertation Stuttgart 1957.

die Grenzflächeneigenschaften und damit auf die Stabilität zu erfassen. Eine geeignete Methode dazu ist die elektronenmikroskopische Untersuchung des Dispersionszustandes in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

II. Experimentelle Methoden

Eine Suspension bezeichnet man als stabil, wenn die gegenseitige Berührung der Partikel, vom Sediment abgesehen, gar nicht oder erst nach sehr langer Zeit zu merklich größeren Aggregaten führt. Bei hydrophoben Kolloiden kann man leicht prüfen, ob ein System stabil oder instabil ist. Letzteres läßt sich etwa durch Sedimentation der Koagulate oder durch Änderung der optischen Eigenschaften des Sols nachweisen. So wird z. B. der „Flockungswert" durch diejenige Elektrolytkonzentration definiert, durch die es gelingt, in einer durch Übereinkunft festgesetzten Zeit das Sol zum Sedimentieren zu bringen. Bei Suspensionen sind solche Definitionen nicht möglich [vgl. *H. Kruyt* (4)], weil die Teilchen immer sedimentieren und weil die Koagulationsgeschwindigkeit infolge der relativ geringen Zahl der dispergierten Teilchen klein ist. Der Dispersionszustand kann daher nicht durch die Alternative „geflockt oder stabil" festgelegt werden, sondern man muß, qualitativ gesprochen, zwischen verschiedenen „Graden" von Stabilität unterscheiden (5). Je nach der Stärke der Adhäsionskräfte können Aggregate verschiedener Größe und verschiedenen inneren Aufbaus entstehen.

Bei Suspensionen muß daher für Stabilitätsbetrachtungen die morphologische Struktur untersucht werden. Sie läßt sich am einfachsten durch Anwendung mikroskopischer Methoden feststellen, wobei wegen der kleinen Teilchen oft zur Elektronenmikroskopie übergegangen werden muß. Als Beispiel sind in den Abb. 1a und 1b zwei Aufnahmen von Titandioxyd(Rutil)-Suspensionen in verschiedenen Bindemittel-Lösungen wiedergegeben. Bei anderen Verfahren, wie Messung der Sedimentationszeit, des Sedimentationsvolumens oder der Fließkurven der Suspensionen, müssen zur Auswertung stets theoretische Voraussetzungen eingeführt werden. Die Sedimentationszeiten lassen sich nur mit den Annahmen auswerten, daß das *Stokes*sche Gesetz gilt, d. h. daß die Teilchen starre, glatte Kugeln sind, und daß während der Sedimentation keine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen erfolgt. Für das Sedimentationsvolumen fehlt jede Möglichkeit der quantitativen Auswertung. Nur qualitativ läßt sich angeben, daß es bei gleichem Festkörpergehalt um so kleiner ist, je besser die Teilchen dispergiert sind. Die Messung der Fließkurven der Suspensionen läßt ebenfalls nur begrenzte Aussagen über den Dispersionszustand zu, im Idealfall, d. h. bei Kugelsuspensionen, ist die Viskosität sogar vom Kugelradius, also von der Größe der Aggregate, unabhängig. Gegenüber diesen Methoden besitzt die Elektronenmikroskopie den Vorteil, unmittelbare und anschauliche Ergebnisse zu liefern. Dafür muß man allerdings meistens auf eine zahlenmäßige Charakterisierung der Suspensionen, wie sie etwa durch eine Sedimentationsanalyse geliefert wird, verzichten.

Abb. 1a. Titandioxyd (Rutil) suspendiert in Alkydharz-Lösung (Alkydal ST), Vergr.: 7000

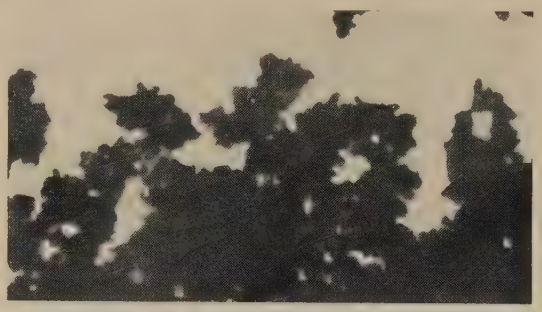


Abb. 1b. Titandioxyd (Rutil) suspendiert in Polystyrol-Lösung, Vergr.: 7000

Die zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Suspensionen erforderlichen Präparationsmethoden müssen daraufhin geprüft werden, ob die ursprüngliche Teilchenverteilung erhalten bleibt. In den meisten Fällen lassen sich jedoch durch systematische Variation der Präparationsmethoden alle Fehldeutungen ausschließen. Außerdem kann man zur Kontrolle andere Untersuchungsmethoden heranziehen. Zur Präparation wurden im wesentlichen die beiden folgenden Verfahren angewendet.

1. Ein Tropfen der Suspension wird auf einen geeigneten Trägerfilm aufgebracht und nach dem Eintrocknen elektronenmikrosko-

pisch untersucht. Als Teilchenträger eignen sich SiO- oder Kohleaufdampfschichten auf einer Kollodiumunterlage, die nach der Bedampfung wieder weggelöst wird, um zu vermeiden, daß sie im Suspensionsmedium in Lösung geht. Will man die Teilchen schräg bedampfen, um einen räumlichen Eindruck vom Aufbau der Agglomerate zu erhalten, so empfiehlt es sich, das beim Eintrocknen der Suspension verbleibende hochmolekulare Bindemittel in einem Rückflußkühler nach *Kellenberger* (6) wegzulösen. In einigen Testversuchen erwies es sich, daß die Lage der Teilchen durch die Behandlung mit Lösungsmitteldampf nicht geändert wird, da sich dabei anscheinend das innerhalb der Agglomerate gebundene Hochpolymere nicht löst.

2. Eine andere Methode, bei der man mit etwas höheren Konzentrationen arbeiten kann und die gleichzeitig einen Eindruck von der Wechselwirkung zwischen Pigment und Bindemittel gibt, besteht darin, daß man einen dünnen, im Elektronenmikroskop durchstrahlbaren Lackfilm herstellt. Dazu wird auf eine Glasplatte eine 10%ige Polyvinylalkohol-Lösung aufgebracht und in vertikaler Stellung getrocknet. Auf diese Schicht zieht man einen Lackfilm in geeigneter Dicke auf. Im warmen Wasser löst sich der Polyvinylalkohol weg, und der dünne Lackfilm kann mit einem Trägernetz aufgefangen werden. Ein Trägerfilm ist dann nicht mehr erforderlich, da die Teilchen dann im ursprünglichen Bindemittel eingebettet sind. Die Abb. 2 gibt einen auf diese Weise hergestellten Film wieder.

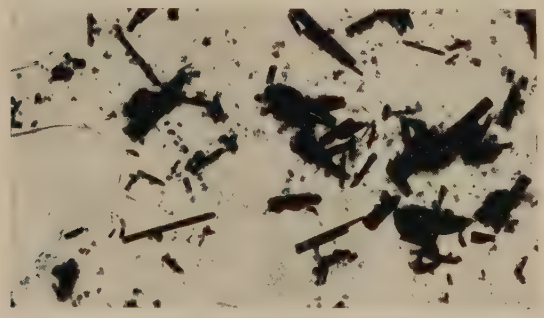


Abb. 2. Durchstrahlbarer Alkydharz-Film, mit Bleichromat pigmentiert. Vergr.: 4000

Bei diesen beiden Methoden muß die Suspension genügend verdünnt sein, damit sich beim Eintrocknen nicht mehrere Schichten von Pigmenten übereinander ablagern. Je nach der Teilchengröße verwendet man Konzentrationen von 2–10% Festkörper. Dadurch wird der Anwendungsbereich des Elektronenmikroskopes begrenzt, konzentrierte Suspensionen können nicht untersucht werden. Da jedoch im allgemeinen keine Gründe für die Annahme vorhanden sind, daß die Agglomerationstendenz von der Pigmentkonzentration abhängt, spielt diese Einschränkung keine Rolle. Bei konstanter Zusammensetzung des Dispersionsmediums bleiben auch die Grenzflächeneigenschaften unverändert. Lediglich bei schwachen Adhäsionskräften, d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit, daß zwei zusammenstoßende Teilchen aneinander haften bleiben, sehr klein ist, kann die Verdünnung zur Änderung des Dispersionszustandes führen, weil dadurch die Anzahl der pro Zeiteinheit stattfindenden Zusammenstöße herabgesetzt wird. Dies ist z. B. bei der Untersuchung thixotroper Anstriche zu berücksichtigen.

Im Lichtmikroskop kann gelegentlich beobachtet werden, wie sich aus gut dispergierten Teilchen beim Eintrocknen dünner Lackfilme größere Agglomerate bilden. Dies tritt vor allem dann auf, wenn die Teilchen durch hohe Grenzflächenpotentiale stabilisiert werden und wenn entsprechend hohe Ionenkonzentrationen im Suspensionsmedium vorliegen. Beim Eintrocknen wird die Konzentration der Gegenionen erhöht. Die Krümmung der Potentialkurve wird dadurch vergrößert und das stabilisierende ζ-Potential vermindert[1]). Im Gegensatz zum Lichtmikroskop sind die so entstehenden Präparationsfehler elektronenmikroskopisch leicht daran zu erkennen, daß die Teilchen keine räumlich ausgedehnten Agglomerate aufbauen, wie z. B. in Abb. 1b, sondern sich nur in einer Ebene zusammenlagern, wobei dann oft kettenförmige Aggregate entstehen, vgl. *K. Hoffmann* (7).

Wenn die angeführten Einschränkungen beachtet werden, liefern die elektronenmikroskopischen Aufnahmen unmittelbar die wirklich in der Suspension vorhandene Teilchenverteilung. Gegebenenfalls können die Ergebnisse auch durch Sedimentationsversuche qualitativ überprüft werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich nicht nur die Grenzflächeneigenschaften, sondern auch die Herstellungsbedingungen auf den Dispersionszustand der Suspension auswirken können. So wurden z. B. Eisenoxydrot-Lacke untersucht, die in der Kugelmühle entweder mit Stahlkugeln oder mit Porzellankugeln angetrieben wurden [vgl. *G. Florus* (8)]. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Suspension zeigen große

[1]) Darunter versteht man die Potentialdifferenz über den frei beweglichen Teil der elektrischen Doppelschicht.

Unterschiede in der Dispersionsgüte, obwohl diese Lacke im elektrophoretischen Verhalten keine Unterschiede zeigen. Offenbar übertrifft die Mahlwirkung der Stahlkugeln die der Porzellankugeln um ein Vielfaches, so daß auch die großen Aggregate, die man im zweiten Fall findet, zerschlagen werden. Aus der Definition der Stabilität folgt aber, daß sie als reine Grenzflächeneigenschaft von den Herstellungsbedingungen unabhängig sein muß. In der Literatur über die Stabilität von Anstrichen wird oft nicht beachtet, daß man daher im allgemeinen eine Suspension nur dann als instabil bezeichnen kann, wenn in irgendeiner Weise sichergestellt ist, daß die Partikel ursprünglich im Dispersionsmedium getrennt dispergiert waren. Die Aggregate müssen dadurch entstanden sein, daß die sich berührenden Teilchen aneinander haften bleiben.

III. Stabilisierung durch elektrische Doppelschichten

Wäßrige kolloide Lösungen können durch elektrische Doppelschichten stabilisiert werden. An der Grenzfläche der festen Phase stellt sich eine Potentialdifferenz ein, die von der Ionenkonzentration im Dispersionsmedium abhängt. Nähern sich zwei Teilchen einander, bis sich die diffusen Anteile der Doppelschichten gegenseitig durchdringen, so kann sich nach *Verwey* und *Overbeek* (2) die freie Energie des Zwei-Teilchen-Systems so weit erhöhen, daß daraus ein genügend hohes Abstoßungspotential resultiert, um die Teilchen zu stabilisieren.

Verwendet man Suspensionsmedien mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten, so wird die Möglichkeit zur Ausbildung von Oberflächenladungen wegen des verminderten Dissoziationsvermögens stark herabgesetzt. Dadurch ergibt sich die Frage, ob die Stabilität noch durch elektrische Kräfte aufrechterhalten werden kann. Tatsächlich tritt auch bei Pigmentsuspensionen in unpolaren Lösungsmitteln nach *H. Brintzinger, R. Haug* und *G. Sachs* (9) keine Elektrophorese auf. Wenn jedoch das Suspensionsmedium aus hochmolekularen Lösungen besteht, so werden nach Untersuchungen von *G. Florus* (8) in vielen Fällen elektrische Grenzflächenpotentiale beobachtet. Wegen des beherrschenden Einflusses des Dispersionszustandes auf die anwendungstechnischen Eigenschaften soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie sich die durch die Makromoleküle verursachten elektrischen Doppelschichten auswirken.

Versucht man, Bleichromat in Toluol (DK = 2,34) zu dispergieren, so erhält man eine Suspension mit Agglomeraten, die größer sind als 0,1 mm und sich daher elektronenmikroskopisch nicht mehr abbilden lassen. Die Agglomerate werden auch durch die Behandlung mit Ultraschall nicht abgebaut. Bei der Elektrophorese verhalten sich die Pigment-Teilchen neutral (9). Dispergiert man dagegen das Pigment in einer Lösung von Alkydharz in Toluol, so erhält man eine sehr feine Verteilung der Primärteilchen, wie die Abb. 2 zeigt. Im Elektrophoreseversuch wandern die Teilchen jetzt zur Kathode, es hat sich also ein positives ζ-Potential ausgebildet. Verwendet man als Dispersionsmedium Butylazetat (DK = 5,01), so läßt sich, scharf getrocknetes Pigment vorausgesetzt, ebenfalls eine weit bessere Dispergierung erreichen als mit Toluol. Es treten neben kleinen Agglomeraten auch einzelne Primärteilchen auf. Im elektrischen Feld wandern die Pigmente zur Kathode (9).

Die Abb. 1a zeigt eine TiO_2-Suspension, bei der das Pigment ebenfalls wie in Abb. 2 in Alkydal-Lösung angerieben worden ist. Dasselbe Pigment in Polystyrol-Toluol-Lösung dispergiert ergibt große Agglomerate, wie man in Abb. 1b sieht. In diesem Fall ist im Elektrophorese-Versuch keine elektrische La-

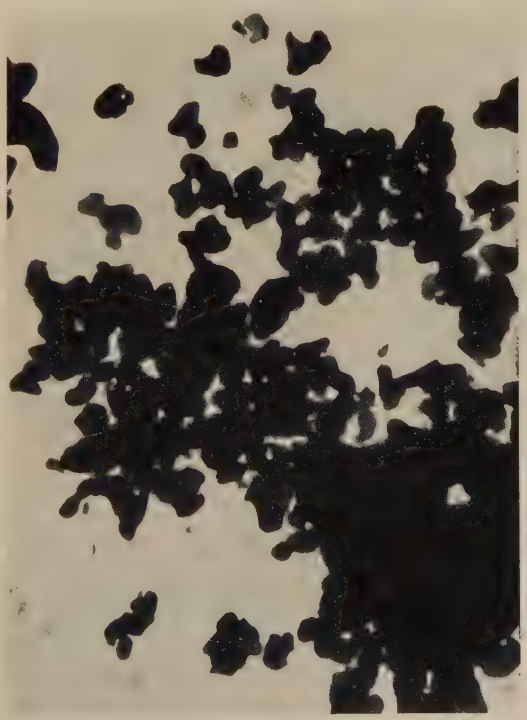
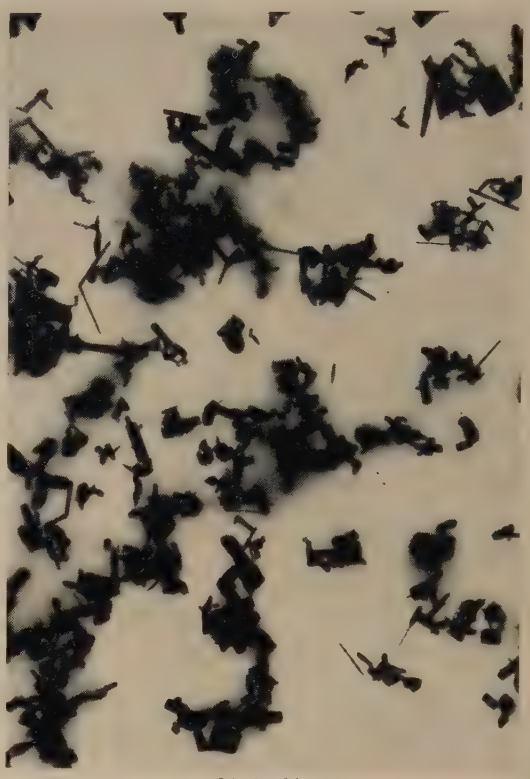


Abb. 3. Titandioxyd (Rutil) suspendiert in Nitrozellulose-Lösung. Vergr.: 20000

dung der Teilchen festzustellen. In Nitrozellulose-Butylazetat-Lösung zeigt Titandioxyd keine ausgesprochene Tendenz zur elektrophoretischen Abscheidung. Wogen und Wirbeln der Teilchen in der Elektrophorese-Zelle zeigt an, daß nur schwache ζ-Potentiale vorhanden sind. Die elektronenmikroskopische Aufnahme Abb. 3 läßt erkennen, daß neben Primärteilchen noch Agglomerate vorhanden sind. Die Dispergierung ist also schlechter als in der Alkydal-Lösung.

Elektronenmikroskopische Beobachtungen an anderen Systemen bestätigen den an diesen Beispielen gezeigten Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und Dispersionsgüte. Die Pigmente sind in allen denjenigen Fällen gut dispergiert, in denen ausgeprägte elektrophoretische Abscheidungen an einer Elektrode beobachtet werden. Es ergab sich ferner, daß die Qualität der Dispergierung bei gleichem Dispersionsmedium von der Natur der suspendierten (anorganischen) Pigmente weitgehend unabhängig ist. Dies entspricht den elektrophoretischen Messungen von *G. Florus* (8), wonach sich alle anorganischen Pigmente im elektrischen Feld qualitativ gleichartig verhalten, sofern sie in der gleichen Bindemittel-Lösung dispergiert sind.



b) 0,5%

a) 0%

c) 15%

Abb. 4. Dünne, durchstrahlbare Leinölfilme, mit Zinkweiß pigmentiert, verschiedene Zusätze von Crotonsäure (% bezogen auf Pigmentgehalt). Vergr.: 6500

Der Grund für die in vielen Fällen durch die Bindemitteladsorption hervorgerufene Potentialänderung ist unbekannt. Es wird vermutet, daß bei solchen Hochpolymeren wie Alkyd- und Alkylphenolharzen, deren Moleküle dissoziationsfähige saure OH-Gruppen besitzen, die positive Ladung durch Protonenadsorption entsteht (8). Ebenso wahrscheinlich ist es jedoch, daß die Moleküle undissoziiert adsorbiert werden und daß der Potentialabfall an der Grenzfläche durch das Dipolmoment der Carboxylgruppen verursacht wird.

Erzeugen die Makromoleküle des gelösten Bindemittels keine Grenzflächenladungen, so kann man das durch Zusätze potentialbestimmender Ionen erreichen. Dies soll an einem für die Praxis wichtigen Fall gezeigt werden. Zur Verbesserung des Glanzes pigmentierter Lackfilme können bei der Herstellung von Zinkweiß-Öllacken einige organische Säuren, wie Benzeosäure und Crotonsäure, zugesetzt werden. Der Einfluß dieser Zusätze auf die Oberflächenstruktur [vgl. *E. W. Fischer* und *K. Hamann* (10)] ließ vermuten, daß ihre Wirkung auf der Verbesserung des Dispersionszustandes beruht.

Es wurden Zinkweiß-Suspensionen in Lackleinöl angerieben und mit Crotonsäure-Zusätzen verschiedener Konzentrationen versetzt. Die Abb. 4a und b zeigen den Dispersionszustand bei 0% und 0,5% Crotonsäuregehalt, bezogen auf das Pigment. Durch den Zusatz ist eine wesentliche Verbesserung der Dispergierung erzielt worden. Gleichzeitig sind die Pigmente umgeladen worden, die vorher negativ geladenen Teilchen wandern jetzt zur Kathode. Erhöht man den Crotonsäurezusatz, so verschlechtert sich die Dispergierung wieder ein wenig. Bei 15% liegen in der Suspension wieder größere, im Gegensatz zu 0% jedoch gut benetzte Aggregate vor, wie die Abb. 4c zeigt. In Übereinstimmung damit nimmt auch das Sedimentvolumen bei höherem Säuregehalt wieder zu. Wahrscheinlich wird die Agglomeration durch die Bildung undissoziierten Zinkcrotonates verursacht.

Eine ähnliche Beeinflussung der Grenzfläche durch potentialbestimmende Ionen liegt vor, wenn man bei Leinöl-Lacken Leinöl-Standöl oder Fettsäuren zugibt. Während jedoch die Wirkung der Crotonsäure, wie aus der Praxis bekannt ist, an die Verarbeitung von Zinkweiß gebunden ist, wirken diese Zusätze z. B. auch bei TiO_2. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen auch hier wesentliche Verbesserung der Dispergierung. Die Teilchen werden jedoch durch den Fettsäurezusatz nicht umgeladen (8), nach wie vor wandern sie zur Anode. Wahrscheinlich wird also beim Titandioxyd der anionische Fettsäurerest adsorbiert.

Zusammenfassend läßt sich aus den durchgeführten Versuchen folgern:

Durch die im Suspensionsmedium gelösten hochmolekularen Stoffe können aus noch nicht geklärten Gründen auch in Lösungsmitteln mit niedriger DK elektrische Grenzflächenpotentiale entstehen, durch die die Suspensionen stabilisiert werden. Den gleichen Effekt erreicht man durch Zusätze niedermolekularer Substanzen, wobei die potentialbestimmenden Ionen in derselben Weise wirken, wie es von hydrophoben Kolloiden bekannt ist.

IV. Stabilität in Abhängigkeit von der Polymerenkonzentration

Die durch die elektrische Grenzflächenladung verursachte Stabilisierung ist kein spezifisch makromolekularer Effekt. Wie *Koelmann* und *Overbeek* (11) ausführlich gezeigt haben, können in nicht-polaren Medien auch niedermolekulare oberflächenaktive Stoffe durch Ausbildung von Grenzflächenpotentialen stabilisierend wirken. Es soll nunmehr die Abhängigkeit des Dispersionszustandes von der Polymerenkonzentration untersucht werden, um zu entscheiden, ob unabhängig von elektrischen Doppelschichten auch Erscheinungen auftreten, die sich auf die für hochpolymere Substanzen typischen Eigenschaften und Merkmale zurückführen lassen. Grundsätzlich bestehen für ihre Wirkung auf die Stabilität zwei Möglichkeiten:

1. Die gelösten Moleküle bleiben bei der Berührung mit der Oberfläche der suspendierten Teilchen Bestandteile der flüssigen Phase, es tritt also keine Adsorption der Makromoleküle ein. Da jedoch ein Teil der Lösungsmittelmoleküle durch Makromoleküle verdrängt worden ist, kann sich dadurch eine Änderung in der Wechselwirkung zwischen fester und flüssiger Phase ergeben. Nach Rechnungen von *S. Assakura* und *F. Oosawa* (12) erhält man für diesen Fall anziehende Kräfte. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß sich die suspendierten Teilchen einander auf einen Abstand genähert haben, der kleiner ist als der mittlere Makromoleküldurchmesser. Dadurch entsteht zwischen den Teilchen ein Gebiet reinen Lösungsmittels, was zur Folge hat, daß auf die Teilchen Kräfte wirken, die dem osmotischen Druck proportional sind. Da dieser in erster

Näherung wiederum proportional zur Zahl der gelösten Moleküle ist, müßte man kontinuierlich fallende Stabilität mit steigender Polymerenkonzentration erhalten.

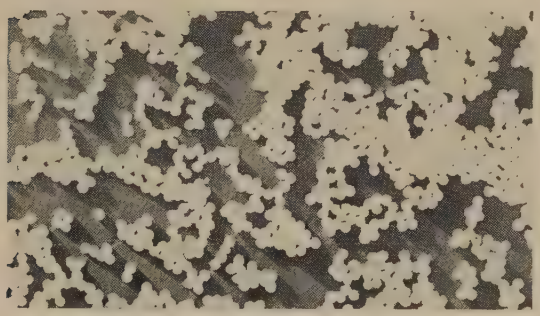
2. Die gelösten Moleküle werden zum Teil von der festen Oberfläche adsorbiert. Die sich dadurch bildende Adsorptionsschicht wird auf die Lösung andere Kräfte ausüben als die eigentlichen Bestandteile der festen Oberfläche. In diesem Fall muß sich ein Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit des Dispersionszustandes von der Konzentration und den Adsorptionsisothermen ergeben.

a) Modellversuche mit Polystyrol-Latex

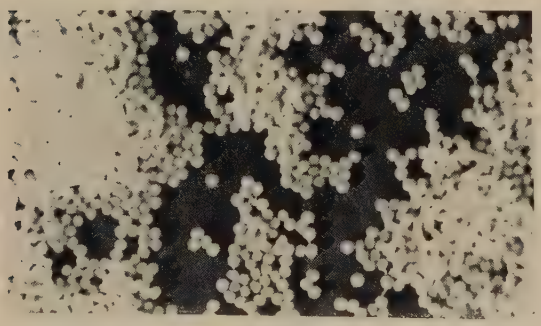
Bei den in erster Linie interessierenden Pigment-Suspensionen wird die Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder durch die unterschiedliche Größe und unregelmäßige Form der Pigment-Teilchen erschwert. Außerdem bereitet es große Schwierigkeiten, die Pigmente im Lösungsmittel so weit zu dispergieren, daß Primärteilchen vorliegen. Daher wurden zunächst Modellversuche mit Polystyrol-Suspensionen in Wasser durchgeführt.

Die Polystyrol-Teilchen sind kleine Kugeln, deren Durchmesser sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Sie sind durch eine anionische grenzflächenaktive Substanz stabilisiert und tragen daher negative Ladungen. Als Ausgangsmaterial wurde ein Latex mit $\varnothing = 0{,}188\,\mu$ verwendet[2]). Die vorliegende Suspension mit 10,9% Festkörpergehalt wurde mit dest. Wasser etwa 200fach verdünnt. Diese Konzentration von 55 mg Polystyrol auf 100 cm³ Suspension ist, wie Vorversuche ergaben, zweckmäßig für die elektronenmikroskopische Untersuchung. Die Verdünnung wurde auch bei den Sedimentationsversuchen beibehalten, da sich dadurch mit so geringen Zusätzen an hochpolymeren Substanzen arbeiten ließ, daß Änderungen in der Viskosität des Suspensionsmedium zu vernachlässigen waren.

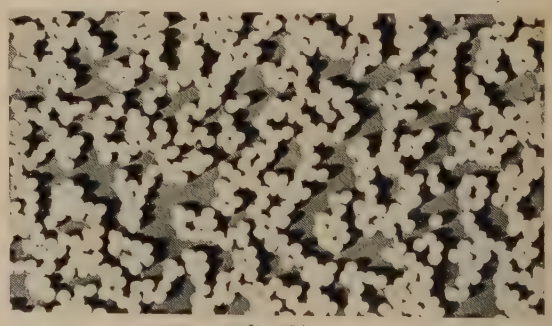
[2]) Für die Überlassung dieser Präparate danken wir Herrn Dr. *Vanderhoff*, DOW Chemical Company, Midland, Mich.



a) 0%

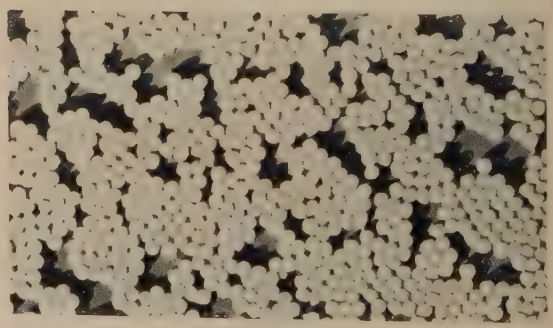


b) 1%



d) 4%

c) 2%



e) 100%

Abb. 5. Dispersionszustand von Polystyrol-Suspensionen in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetzter Methylzellulose. Gew.% sind bezogen auf Polystyrol-Gehalt. Vergr.: 10000 (Photogr. Neg.)

1. Polystyrol-Suspensionen in Methylzellulose-Lösungen

Im Anschluß an eine Arbeit von *Deile, Kraemer* und *Klaus* (13) wurde als erster hochpolymerer Zusatz Methylzellulose verwendet. Zu je 10 cm³ Polystyrol-Suspension wurden jeweils 2,2 cm³ Methylzellulose-Lösung[3]) wechselnder Konzentration zugegeben, die gemäß der Verarbeitungsvorschrift in der Kälte hergestellt wurde. Zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden die Suspensionen bei Zimmertemperatur einige Stunden stehengelassen, dann gut durchgeschüttelt, und zur elektronenmikroskopischen Beobachtung wurde ein Tropfen entnommen. Nach der Eintrocknung auf einem Kollodiumträger wurden die Teilchen mit Chrom schräg bedampft.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen Abb. 5a–e zeigen die Wirkung verschieden hoher Methylzellulose-Zusätze auf die Agglomeration der Polystyrol-Teilchen. Die angegebenen Prozentzahlen bedeuten die relative Konzentration c_r der zugesetzten Tylose-Menge, bezogen auf die in der Suspension vorliegende Polystyrolmenge. Bei dieser Bildserie läßt sich die Veränderung des Dispersionszustandes mit wachsendem Tylose-Gehalt deutlich verfolgen. Bei 1% Methylzellulose-Zusatz haben sich bereits große Agglomerate gebildet, bei 2% treten dann überhaupt keine Primärteilchen mehr auf. Eine weitere Erhöhung des Tylose-Zusatzes führt jedoch wieder zu Suspensionen ohne Agglomerate. Die Abb. 5e zeigt, daß sich die durch die Methylzellulose stabilisierten Polystyrol-Teilchen beim Eintrocknen in angenähert dichtester Kugelpackung angeordnet haben. Zentrifugiert man diese Suspension, so weist das noch feuchte Sediment Interferenzfarben auf, die dadurch entstehen,daß sich die Teilchen beim Sedimentieren völlig regelmäßig anordnen und dadurch bei Reflexion wie ein Kreuzgitter wirken. Im Agglomerationsbereich treten solche Interferenzfarben nicht auf, da schon durch geringfügige Aggregation die regelmäßige Anordnung gestört wird. Auch dieser Versuch beweist, daß bei höheren Konzentrationen in der Suspension nur Primärteilchen vorliegen.

Die Präparate müssen vor der Schrägbedampfung und anschließenden elektronenmikroskopischen Beobachtung getrocknet werden. Es wäre denkbar, daß beim Trockenprozeß eine Änderung des Dispersionszustandes erfolgt. Zur Kontrolle wurden daher qualitative Sedimentationsversuche durchgeführt. In einer Kleinzentrifuge (14) wurden gleiche Mengen der Suspensionen 10 min lang mit 12000 *g* zentrifugiert. Die Trübung der überstehenden Flüssigkeit ist um so größer, je kleiner die Tendenz zur Aggregation ist. Bei geeigneter Beleuchtung ließen sich die Trübungen der einzelnen Präparate, deren Polymerenkonzentration sich im Agglomerationsbereich um je 0,25% unterscheiden, ohne jede Schwierigkeit miteinander vergleichen. In Übereinstimmung mit dem elektronenmikroskopischen Befund ergab sich ein Minimum der Trübung zwischen 1,75 und 2% Tylose Zusatz, so daß Trocknungseffekte auszuschließen sind.

Parallel zu der gezeigten Agglomeration verändert sich die Empfindlichkeit der Suspensionen gegen Elektrolytzusätze. Je 2 cm³ der Polystyrol-Suspensionen mit Tylose-Zusatz wechselnder Konzentration wurden in kleinen Reagenzgläsern mit 2 cm³ KCl-Lösung verschiedener Normalität gemischt. Während ohne Elektrolytzugabe keine makroskopisch sichtbare Agglomeration eintritt, bilden sich jetzt bei den in der Tab. 1 mit „+" bezeichneten Suspensionen große Polystyrolflocken, die schnell sedimentieren. Die Tabelle zeigt, daß die Suspensionen durch den hochmolekularen Zusatz zunächst sensibilisiert werden, höhere Tylose-Konzentrationen dagegen stabilisieren das System. Zum gleichen Ergebnis kamen *Saunders* und *Sanders* (15) bei der Untersuchung der Elektrolyt-Empfindlichkeit verschiedener Latices.

Tabelle 1
Sensibilisierung und Stabilisierung durch Tylose
+ = sichtbare Flockung nach etwa 10 min

KCl	3*n*	1*n*	1/10*n*	1/30*n*	1/100*n*
Tylose 0%	+	+	—	—	—
1%	+	+	+	+	—
2%	+	+	+	+	+
4%	+	—	—	—	—

Die in den Aufnahmen sichtbar werdende Agglomeration der Polystyrol-Kugeln ist ein reiner Oberflächeneffekt. Dies zeigt eine dritte Versuchsreihe, durch die festgestellt werden sollte, wie die Lage des Flockungsmaximum von der Polystyrol-Konzentration abhängt. Dazu wurde eine Suspension mit der vierfachen Menge Polystyrol hergestellt und der Punkt maximaler Flockung in der beschriebenen Weise bestimmt. Es ergab sich (vgl. Tab. 2), daß das Flockungsmaximum bei einer vierfach höheren Methylzellulose-Konzentration eintritt, d. h. bei dem gleichen Verhältnis von Tylose zu Polystyrol wie im ersten Versuch. Dieser Befund deutet darauf hin, daß für die Aggregation nicht wie bei

[3]) Tylose SL 400.

einer Elektrolytflockung der Zustand des Dispersionsmittels entscheidend ist, sondern die Grenzflächeneigenschaften der dispersen Phase. Dies bestätigt ein weiterer Versuch, bei dem an Stelle des Polystyrol-Latex von 0,188 μ eine gleichkonzentrierte Suspension verwendet wurde, bei der die Polystyrolkugeln einen Durchmesser von 1,17 μ besaßen[4]). Hier erfolgte die maximale Flockung bereits bei einer Konzentration von 0,14 mg Tylose pro 100 cm³ Suspension, vgl. Tab. 2. Man erhält damit wiederum im Flockungsmaximum etwa die gleiche Oberflächenkonzentration von etwa $6 \cdot 10^{-4}$ g Tylose pro m².

Tabelle 2

Lage des Flockungsmaximums bei Polystyrol-Suspensionen in Methylzellulose-Lösung

Polystyrol-Latex			Methylcellulose	
⌀ u. spez. Oberfläche	Konz. mg/100 cm³	Konz. mg/100 cm³	Konz. bez. Polystyrol	Konz. bez. Polystyroloberfläche g/m²
0,188 μ 30 m²/g	55	1,1	2%	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
	220	4,4	2%	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
1,17 μ 4,9 m²/g	55	0,14	0,25%	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$

2. Polystyrol-Suspensionen in Krilium-, Polyvinylalkohol- und Polyvinylpyrrolidon-Lösungen

Mit den beschriebenen Methoden wurde die Agglomeration des Polystyrol-Latex bei Zusatz anderer Hochpolymerer untersucht. Der Durchmesser der Polystyrol-Kugeln betrug wiederum 0,188 μ, die Suspensionen wurden auf 55 mg Polystyrol pro 100 ccm verdünnt.

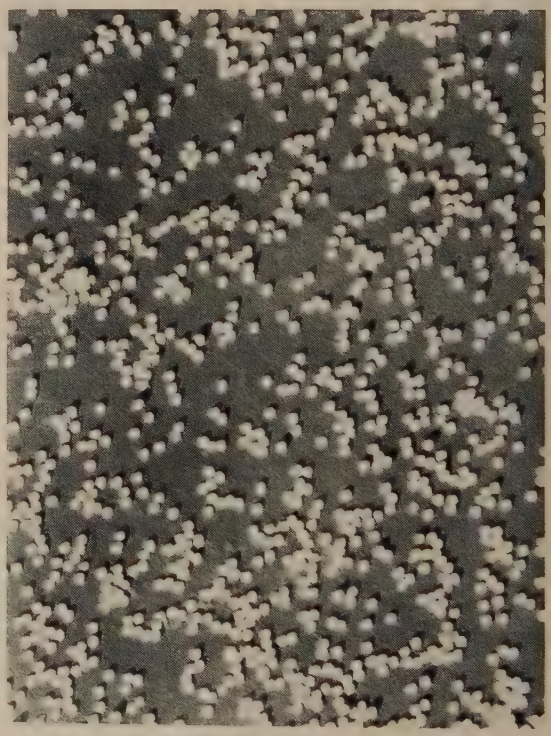
An Stelle der Methylzellulose, bei der eine positive Ladung der Makromoleküle möglich erscheint, wurde nunmehr das Ca-Salz eines Copolymerisates aus Vinylacetat und partiellem Methylester der Maleinsäure (Krilium[5]) verwendet. Dieses Produkt wird zur Agglomeration von Bodensuspensionen benutzt (16). Als echter Polyelektrolyt dissoziiert es beim Lösen in Wasser, so daß Ca^{2+}-Ionen und negativ geladene Makromoleküle entstehen.

Die Abb. 6a und b geben zwei Stadien aus einer Versuchsreihe mit dieser Substanz wieder. Danach zeigen die Suspensionen ein ganz ähnliches Verhalten wie bei Zusatz von Methylzellulose. Die Sedimentationsversuche ergaben ein Agglomerationsmaximum, das etwa bei 2,5% Krilium, bezogen auf den

[4]) Das Flockungsmaximum braucht in diesem Fall nicht durch Zentrifugieren bestimmt zu werden. Die Sedimentation in Standzylindern läßt nach einigen Tagen deutliche Unterschiede in der Sedimentationsgeschwindigkeit erkennen.

[5]) Hersteller: Monsanto Chemical Comp., Dayton, Ohio.

a) 2%



b) 4%

Abb. 6. Dispersionszustand von Polystyrol-Suspensionen in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetztem Polylelektrolyt (KRILIUM). Vergr.: 10000 (Photogr. Neg.)

Polystyrolgehalt, liegt und weniger stark ausgeprägt ist als bei Verwendung von Methylzellulose. Die negativ geladenen Makromoleküle des Krilium bewirken also ebenfalls Änderungen des Dispersionszustandes. Als Ursache dafür muß die Adsorption an den negativ geladenen Polystyrol-Teilchen angenommen werden, da auch hier, wie entsprechende Versuche ergaben, das Flockungsmaximum bei verschiedenem Polystyrolgehalt nicht durch die Krilium-Konzentration im Dispersionsmedium, sondern durch das Gewichtsverhältnis von Krilium zu Polystyrol festgelegt ist.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Polyvinylalkohol[6]) durchgeführt, der in wäßrigen Lösungen sicher elektrisch neutral bleibt. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten, daß hier wieder die gleiche Abhängigkeit der Agglomeration von der Polymerenkonzentration auftritt. Der Trübungsvergleich der zentrifugierten Präparate ergab ein Stabilitätsminimum bei etwa 3,2% PVA, bezogen auf Polystyrolgehalt. Bei höheren Konzentrationen wird die Suspension ebenfalls so weitgehend stabilisiert, daß sich beim Trocknen regelmäßige Anordnungen der Kugeln ausbilden können. Dies wird durch Zusatz von Polyvinylpyrrolidon bereits bei einer Konzentration von 1% erreicht, wie die Abb. 7 zeigt. Die

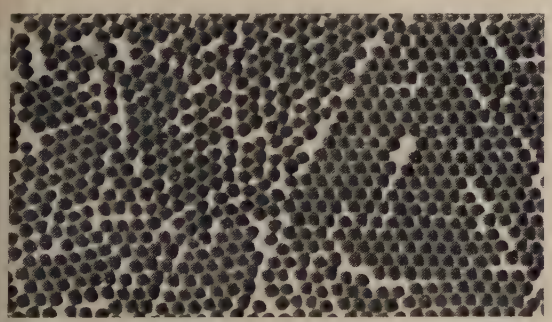


Abb. 7. Polystyrol-Suspension mit 1% Zusatz von Polyvinylpyrrolidon im Suspensionsmedium (bezogen auf Polystyrolgehalt). Vergr.: 12000

Schutzwirkung dieser Substanz auf kolloidale AgBr- und Ag-Lösungen ist von *Jirgenson* (17) untersucht worden. Er stellte fest, daß 10 cm³ Sol mit 0,86 mg Ag durch 0,05 mg PVA gegenüber Zugabe von 0,1 *n* KCl-Lösung stabilisiert werden. Die höhere erforderliche Konzentration von 6%, bezogen auf den Festkörpergehalt, erklärt sich durch die größere spezifische Oberfläche der Ag-Teilchen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Polystyrol-Suspensionen in Lösungen von Polyvinylpyrrolidon ergeben, daß auch hier ein Agglomerationsmaximum auftritt. Es liegt etwa bei 0,4% und ist nur schwach ausgebildet.

Zusammenfassend läßt sich über die Versuche mit wäßrigen Polystyrol-Suspensionen feststellen:

1. Durch Zugabe von Hochpolymeren tritt bei niedrigen Konzentrationen unabhängig vom Ladungssinn der Makromoleküle Agglomeration auf. Durch höhere Konzentrationen werden die Systeme stabilisiert.

2. Die maximale Agglomeration erfolgt für verschiedene Hochpolymere bei unterschiedlichen Konzentrationen, die jedoch in der gleichen Größenordnung liegen.

b) Die Stabilitätsabhängigkeit in Systemen mit organischen Lösungsmitteln

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Änderungen der Stabilität von wäßrigen Suspensionen gemessen, die durch Zugabe wasserlöslicher makromolekularer Stoffe entstehen können. Es soll nunmehr untersucht werden, ob die bei wäßrigen Systemen in bestimmten Konzentrationsbereichen auftretende Instabilität auch in Systemen zu finden ist, bei denen das Suspensionsmedium aus makromolekularen Lösungen in organischen Lösungsmitteln besteht.

Die Versuche wurden durchgeführt mit Toluol als Lösungsmittel und Bleichromat als dispersen Anteil. Als hochmolekulare Zusätze wurden Polystyrol und ein Polyester (Alkydal T) verwendet. Diese beiden Substanzen unterscheiden sich nach elektrophoretischen Messungen von *G. Florus* (8) in ihrer Wirkung auf die elektrische Ladung des dispersen Anteils. Während die Pigmente in Polystyrol-Lösungen keine Elektrophorese zeigen, also ungeladen sind, besitzen alle anorganischen Pigmente in Alkydal-Lösungen positive Ladungen. Dabei ist noch unklar, ob die Potentialdifferenz an der Phasengrenzfläche durch Dissoziation der Makromoleküle oder durch ihren Dipolcharakter verursacht wird. Maßgebend für die Agglomerationsversuche ist hier nur, daß Substanzen mit verschiedenem elektrischen Verhalten vorliegen.

In reinem Toluol lassen sich mit Bleichromat keine stabilen Suspensionen herstellen. Um gute Dispergierung zu erreichen, mußte ein ionogenes Netzmittel zugesetzt werden. Das im Vakuum scharf getrocknete Pigment wurde mit Toluol im Verhältnis 1:1 in der Kugelmühle angerieben und danach

[6]) MOWIOL, Farbwerke Hoechst.

auf 1% Pigmentgehalt verdünnt. Als Netzmittel wurde 1%, bezogen auf den Festkörpergehalt, des Na-Salzes einer Alkylnaphthalinsulfosäure (NEKAL BX) zugesetzt. Zu je 15 g der stabilisierten Suspension wurde 1 g Polystyrol- bzw. Alkydal-Lösung wechselnder Konzentration gegeben. Nach etwa 24 Std. wurden die Suspensionen aufgeschüttelt, Proben zur mikroskopischen Untersuchung entnommen und die Agglomeration zusätzlich durch Sedimentversuche gemessen. Die elektronen- und lichtmikroskopischen Untersuchungen zeigten auch hier, daß die Dispersion zunächst mit steigender Polymeren-Konzentration schlechter wird und sich nach Überschreiten eines Agglomerationsmaximums wieder verbessert. Bei hohen Konzentrationen wird annähernd der ursprüngliche Dispersionszustand erreicht.

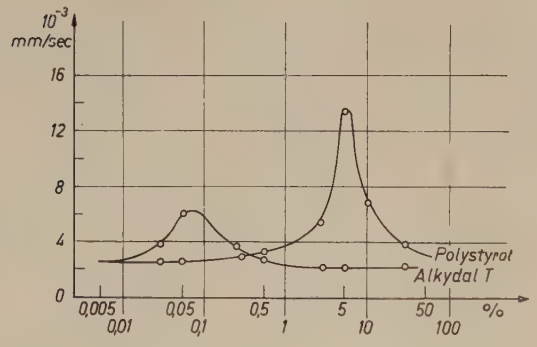


Abb. 8. Sinkgeschwindigkeit der Sedimentgrenze von Bleichromat-Suspensionen in Alkydharz- und Polystyrol-Lösungen in Abhängigkeit von der Polymerenkonzentration. Gew.% bezogen auf Pigmentgehalt

Durch Messung der Sedimentationszeiten kommt man zu dem gleichen Ergebnis. In geeigneten Standzylindern wurde die zeitliche Verschiebung der Grenzfläche zwischen Suspension und überstehender Flüssigkeit über 150 min verfolgt. Werden die Abstände der Sedimentgrenze an der Flüssigkeitsoberfläche gegen die Zeit aufgetragen, so ergeben sich angenähert Geraden, aus deren Neigungen sich die Sedimentationsgeschwindigkeiten berechnen lassen. In der Abb. 8 sind die Sedimentationsgeschwindigkeiten für verschiedene Polymerenkonzentrationen angegeben. Dabei ist zu beachten, daß damit die Sedimentation der kleinsten jeweils in den einzelnen Suspensionen auftretenden Agglomerate gemessen wird. Eine Methode, bei der man etwa die mittlere Teilchengröße bestimmt, würde sicher noch größere Unterschiede ergeben.

c) Die Stabilitätsabhängigkeit von Kaolinit-Suspensionen in Polyelektrolyt-Lösungen

In den letzten Jahren sind mehrere Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Agglomeration von Ton-Suspensionen durch Zusätze synthetischer Hochpolymerer beschäftigen, vgl. *Fiedler-Bergmann* (16). Man will damit eine für das Pflanzenwachstum günstige Bodenstruktur erreichen. Da entsprechende Untersuchungen fehlten, wurde bereits in einer früheren Arbeit [*E. W. Fischer* und *W. Rentschler* (18)] geprüft, wie sich große Änderungen der Polymeren-Konzentration auf die Stabilität von Kaolinit-Fraktionen auswirken. Als Polymeres wurde KRILIUM, das Ca-Salz eines Copolymerisates aus Vinylacetat und Maleinsäure, verwendet. In Abb. 9 ist die Trübung nach bestimmten Sedimentationszeiten, die ein Maß für die

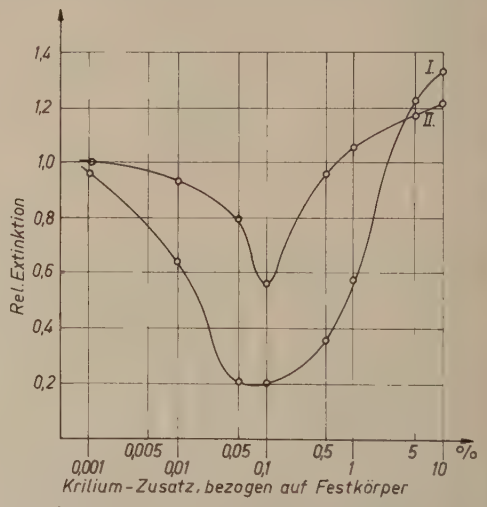


Abb. 9. Stabilität von Kaolinit-Fraktionen in Abhängigkeit von der KRILIUM-Konzentration. × = Trübung der feinen Fraktion nach 20 Std. Sedimentation. ○ = Trübung der groben Fraktion nach 5 Std. Sedimentation

Stabilität für die Suspensionen ist, aufgetragen. In diesen Kurven und in den entsprechenden elektronenmikroskopischen Präparaten zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Stabilität mit der Polymerenkonzentration wie in den anderen untersuchten Systemen.

d) Deutung der Versuchsergebnisse – „Agglutination"

An allen untersuchten Systemen wurde qualitativ der gleiche Verlauf der Stabilität mit der Polymerenkonzentration gefunden, der in Abb. 10 schematisch dargestellt ist. Bei mittleren Konzentrationen erfolgt Agglomeration, während größere Mengen an Hochpolymeren stabilisierend wirken.

Man kann leicht zeigen, daß es auch bei den ionogenen Makromolekülen wie Krilium und Methylzellulose[7]) unmöglich ist, den Agglomerationseffekt als normale Elektrolytflockung zu erklären. Die Wirkung eines Elektrolyten ist, wenn keine Adsorption erfolgt, nur von der Wertigkeit und Anzahl der Ionen pro cm^3 abhängig [vgl. *Kruyt* und *Klombe* (20)]. Nach den in Tab. 2 zusammengestellten Versuchen tritt das Flockungsmaximum jedoch nicht bei gleichen Polymerenkonzentrationen bezogen auf das Suspensionsmedium auf, sondern dann, wenn gleich viel Polymeres bezogen auf die Oberfläche der suspendierten Teilchen vorhanden ist. Daraus folgt, daß die Aggregation durch Adsorption der Makromoleküle verursacht wird.

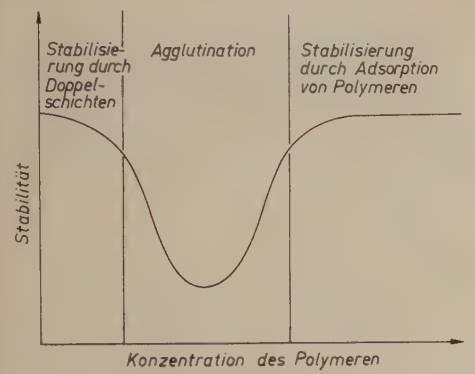


Abb. 10. Schematische Darstellung der Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen in Abhängigkeit von der Polymerenkonzentration

Wenn die suspendierten Teilchen und die Makromoleküle ungleichsinnig geladen sind, könnte die Agglomeration auf die Entladung der Partikel infolge der Polymeren-Adsorption zurückgeführt werden. So haben auch *Deile*, *Kraemer* und *Klaus* (13) ihre Versuchsergebnisse an Polystyrol-Latex-Methylzellulose erklärt. Die Tab. 3 zeigt jedoch, daß der Agglomerationseffekt unabhängig vom Ladungssinn der beiden Komponenten auftritt, so daß die Entladung nicht die entscheidende Ursache sein kann. Einige Untersuchungen anderer Autoren auf diesem Gebiet sind damit im Einklang. Von *Heller* und *Pugh* (21) wird berichtet, daß positiv geladenes Eisenoxydsol durch Polykationen bei niederen Konzentrationen ausgeflockt wird. Auch die Arbeit von *Sheppard* und Mitarb.

[7]) Methylzellulose soll sich nach den Untersuchungen von *Wurzschmitt* (19) in wäßrigen Lösungen wie ein kationischer Polyelektrolyt verhalten, indem sich an den Äthersauerstoff ein Proton anlagert (Polyoxoniumverbindung).

Tabelle 3

Zusammenstellung der untersuchten Suspensionen

Ladungssinn der suspensierten Teilchen		Ladungssinn der gelösten Makromoleküle	
Polystyrol-Latex	—	Methylzellulose	+ (?)
Polystyrol-Latex	—	Krilium	—
Polystyrol-Latex	—	Polyvinylalkohol	0
Polystyrol-Latex	—	Polyvinylpyrrolidon	0
Bleichromat (+ Netzm.)	+	Polystyrol	0
Bleichromat (+ Netzm.)	+	Polyester Alkydal T	— (?)
Kaolinit	—	Krilium	—

(22) zeigt, daß die agglomerierende Wirkung von Gelatine auf Silberbromid nicht auf die Neutralisation der elektrischen Ladungen zurückgeführt werden kann.

Es liegt daher der Schluß nahe, daß Agglomeration und Stabilisierung nicht nur durch Veränderungen des Zeta-Potentiales verursacht werden, sondern daß hier spezifische Einflüsse der Makromoleküle vorhanden sind, die mit ihrer Gestalt und mit den für ihre Adsorption geltenden Gesetzmäßigkeiten zusammenhängen. Davon ausgehend versuchte bereits *H. M. Cassel* (23), den Einfluß von hydrophilen Kolloiden auf kolloidale Goldlösungen zu erklären. Die durch Gelatine hervorgerufene Sensibilisierung gegenüber Elektrolytzusätzen wurde von ihm mit der Krümmung der Adsorberoberfläche in Zusammenhang gebracht. Sie soll durch eine Art Kapillarkondensation der gelösten Makromoleküle verursacht werden. Für diesen Effekt wurde von ihm der Begriff der „Agglutination" vorgeschlagen. Wir wollen diese Bezeichnung beibehalten, hier jedoch eine andere Deutung des Effektes versuchen, weil die beschriebenen Untersuchungen zeigten, daß das Agglomerationsmaximum vom Radius der suspendierten Teilchen unabhängig ist, maßgebend ist nur die adsorbierte Menge pro Flächeneinheit.

Es soll nun gezeigt werden, daß auch bei nicht gekrümmten Grenzflächen durch die Adsorption der Makromoleküle Agglomerate entstehen können. Bei niedrigen Konzentrationen sind nicht alle Adsorptionsplätze der suspendierten Teilchen besetzt. Wenn ein Teilchen mit freien Plätzen mit einem zweiten zusammenstößt, an dem bereits Makromoleküle adsorbiert sind, so können sich zwischen den Teilchen Brücken ausbilden, indem sich ein bereits adsorbiertes Fadenmolekül mit einem Segment auch an das zweite Teilchen anlagert. Um die Teilchen wieder zu trennen, kann dann eine Aktivierungsenergie erforderlich sein, die größer

ist als die bei der Annäherung der Teilchen vom ζ-Potential geleistete Arbeit. Bei höheren Polymerenkonzentrationen dagegen ist die Adsorptionsschicht gesättigt und stabilisiert die Teilchen.

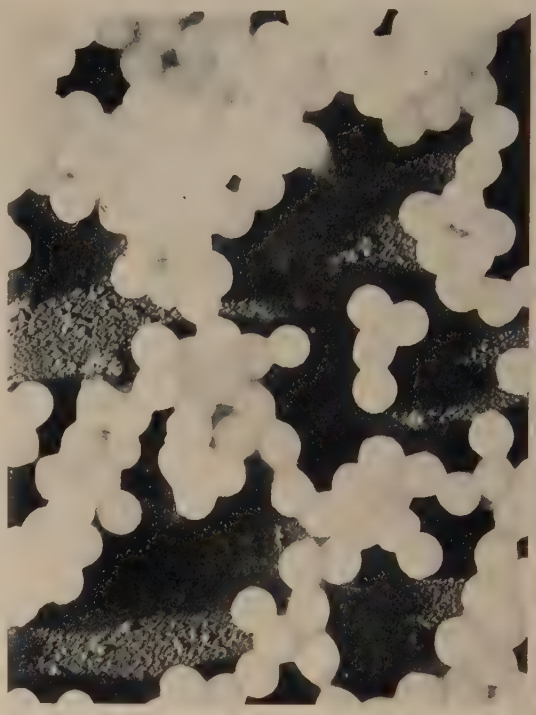
Es läßt sich leicht nachweisen, daß sich die freie Energie der Suspension durch die Mehrfachadsorption erniedrigt, ohne daß man gekrümmte Adsorberoberflächen voraussetzen müßte. Wenn zwei parallele Ebenen mit der Fläche $2\,\Omega\,\mathrm{cm}^2$ in einer hochmolekularen Lösung weit voneinander getrennt sind, so sind Grenzflächenspannung σ und die Besetzungsdichte Γ vollständig durch das chemische Potential μ_2 des gelösten Stoffes gegeben. Nähert man jedoch die beiden Grenzflächen einander, so kann sich die Besetzungsdichte durch die Adsorption von Makromolekülen, die nicht aus der Lösung stammen, auch bei konstantem μ_2 ändern. Dann ergibt sich für die Änderung der freien Energie beim Zusammenstoß der Teilchen

$$\Delta F = 2\Omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}\right)_{\mu_2} \Delta \Gamma$$

wenn man voraussetzt, daß es auf die Energiebilanz keinen Einfluß hat, ob ein Adsorptionsplatz durch ein freies oder durch ein bereits adsorbiertes Makromolekül besetzt wird. Ferner wird dabei die durch die Agglomeration hervorgerufene Abnahme der Dispersionsentropie [vgl. *Stauff* (1)] vernachlässigt.

Ungesättigte Adsorptionsschichten, bei denen $\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} < 0$ ist, wirken sich also auf die Stabilität so aus, als seien zusätzliche anziehende Kräfte zwischen den Teilchen vorhanden. Mit der Reichweite dieser fiktiven Kräfte hängt es zusammen, daß der Agglomerationseffekt bei niedermolekularen grenzflächenaktiven Substanzen wahrscheinlich nicht zu beobachten ist[8]). Die durch Grenzflächenpotentiale stabilisierten Teilchen können sich nur bis zu einem bestimmten mittleren Abstand einander nähern, der von der Höhe des ζ-Potentials (und von der Temperatur) abhängt. Bei niedermolekularen Adsorptionsschichten mit ihrer geringen Dicke wird die Wahrscheinlichkeit sehr klein sein, daß ein adsorbiertes Molekül die freie Oberfläche eines anderen sich nähernden Teilchens erreicht. Für Makromoleküle muß man dagegen nach Untersuchungen von *E. Jenckel-R. Rumbach* (24) und nach Rechnungen von *R. Simha*, *H. L. Frisch* und *F. R. Eirich* (25 bis 27) annehmen, daß sie in der Form von

[8]) Das Ausflocken von manchen Pigment-Suspensionen durch Wasser hat andere Ursachen.



a) 2% Methylzellulose

b) 2% Krilium

Abb. 11. Elektronenoptischer Nachweis der Agglutination. Die Polystyrol-Kugeln werden im Agglomerationsmaximum durch mehrfach adsorbierte Makromoleküle zusammengehalten. Vergr.: 32000 (Photogr. Neg.)

Schlaufen oder Borsten adsorbiert werden. Auch in der ungesättigten Schicht sitzen nur wenige Segmente der Ketten am Adsorber fest, die Kettenreste ragen weit in die Lösung hinein und ermöglichen daher die Brückenbildung zwischen zwei zusammenstoßenden Teilchen.

Es wurde versucht, diese Erklärung für die Agglutination auch elektronenmikroskopisch nachzuweisen. Dazu ist Polystyrol-Latex wegen der kugelförmigen Gestalt der dispergierten Teilchen besonders geeignet. Die Abb. 11a und b geben bei hohen elektronenoptischen Vergrößerungen Polystyrol-Suspensionen mit Zusätzen von Methylzellulose bzw. Krilium wieder, und zwar in Konzentrationen, die maximaler Agglomeration entsprechen. An den abgebildeten Randgebieten von großen Agglomeraten sieht man

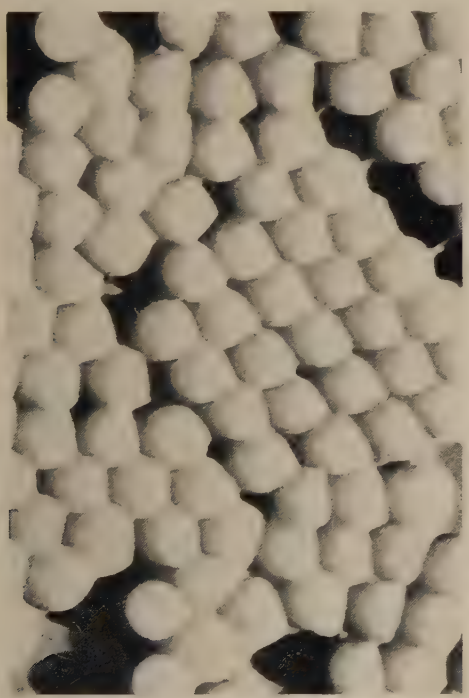


Abb. 12. Polystyrolkugeln mit gesättigten Adsorptionsschichten von Methylzellulose. Vergr.: 40000 (Photogr. Neg.)

deutlich, wie die ursprünglich exakt kugeligen Teilchen durch die Makromoleküle zusammengehalten werden. In diesen Bildern kommt auch der Unterschied in der Konstitution der beiden hochmolekularen Substanzen sehr klar zum Ausdruck. Die Methylzellulose-Moleküle schmiegen sich eng an die Oberfläche an, sie bilden relativ kurze Schlaufen, die sich beim Trocknen natürlich an die Oberfläche anlagern. Dagegen stellen sich die Bündel von negativ geladenen „Krilium"-Molekülen nahezu senkrecht zur Oberfläche als Folge der elektrostatischen Abstoßung. Deutlich ist dies auch bei denjenigen Polystyrolkugeln zu sehen, die über eine Mehrfachadsorption mit der Kolloidumunterlage verbunden sind, an der das Krilium natürlich ebenfalls adsorbiert wird. Übereinstimmend mit diesem Bild hat *A. S. Michaels* (28) durch systematische Änderungen des Ladungszustandes von Polyacrylamiden festgestellt, daß die maximale Flockung von wäßrigen Tonsuspensionen durch solche Moleküle erfolgt, die einerseits durch genügend viele Carboxylgruppen versteift oder entknäuelt worden sind, andererseits jedoch noch nicht so weitgehend negativ geladen sind, daß die Adsorption an den negativen Teilchen verhindert wird.

Kommt man durch die erhöhte Polymeren-Konzentration aus dem Agglutinationsbereich heraus, so erhält man ganz andere Strukturen. Bei Polystyrol-Suspensionen mit gesättigten Adsorptionsschichten geht wohl die Kugelgestalt durch die Eintrocknung und Anordnung in dichtester Packung verloren, wie z. B. Abb. 12 zeigt. Die stabilisierten Teilchen sind jedoch im Gegensatz zu denen der Abb. 11a und b klar voneinander getrennt.

Die Agglomeration durch Brückenbildung wird durch das ζ-Potential der Teilchen mehr oder weniger stark behindert. Wenn durch die Adsorption der Makromoleküle eine Entladung der Teilchen eintritt, wie sie z. B. von *Deile*, *Kraemer* und *Klaus* (13) für die Polystyrol-Suspensionen in Methylzellulose-Lösungen festgestellt wurde, wird die Agglomeration begünstigt. Ebenso geschieht dies durch Zusatz von Elektrolyten. Daß die Entladung jedoch für diesen Effekt nicht ausschlaggebend ist, zeigt eine nach Abschluß unserer Untersuchungen erschienene Arbeit von *Saunders* u. *Sanders* (15). Sie untersuchten bei Polystyrol-Suspensionen die Abhängigkeit der Stabilität sowohl von der Methylzellulose-Konzentration als auch von der Konzentration des ionogenen Stabilisators. Aus den mitgeteilten Ergebnissen wurde das Diagramm der Abb. 13 zusammengestellt. Auf der Abszisse ist der Zusatz an Stabilisator (Alkylsulfonat) in Gramm pro Gramm Festkörper aufgetragen, die Ordinate zeigt die Methylzellulose-Konzentration, bezogen auf Polystyrol, bei der die Stabilität der Suspensionen am kleinsten war. Würde die Agglomeration durch den Verlust des stabilisierenden ζ-Potentials verursacht, so müßten mit zunehmender Aufladung der Teilchen auch

zunehmende Mengen an Methylzellulose zur maximalen Agglomeration erforderlich sein. Die Kurve zeigt jedoch das entgegengesetzte Verhalten, was sich leicht durch die Annahme erklären läßt, daß um so weniger Methylzellulose insgesamt adsorbiert werden kann,

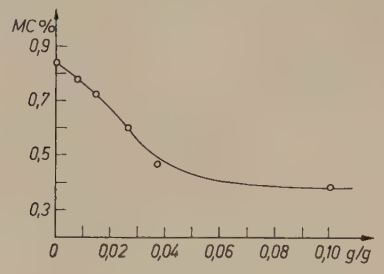


Abb. 13. Methylzellulose-Konzentration des Stabilitätsminimum, bezogen auf Polystyrol-Festkörper, in Abhängigkeit von der Konzentration des Stabilisators, Gramm pro Gramm Festkörper [nach Messungen von *Saunders-Sanders* (15)]

je größer die Oberflächenbedeckung durch den Stabilisator ist. Nur die vom Stabilisator freien Adsorptionsplätze können Makromoleküle adsorbieren. Dadurch muß auch die Polymerenkonzentration im Stabilitätsminimum mit zunehmender Aufladung der Teilchen sinken, denn dieses Minimum stellt sich etwa bei der halben Sättigungskonzentration ein, wie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben.

V. Stabilisierung durch gesättigte Adsorptionsschichten

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die bei mittleren Konzentrationen auftretende Agglomeration durch die Adsorption der Makromoleküle an der Oberfläche der suspendierten Teilchen verursacht wird. Durch höhere Konzentrationen an Polymeren werden alle untersuchten Systeme stabilisiert, so daß der Schluß naheliegt, daß auch die Stabilisierung ihren Ursprung in den makromolekularen Adsorptionsschichten hat. Ein ähnlicher Effekt ist von den wäßrigen kolloiden Lösungen schon lange bekannt [*Lottermoser* (29)]. Man kann bei einem hydrophoben Sol die Stabilität gegen Elektrolytzusätze dadurch wesentlich erhöhen, daß man geringe Mengen eines hydrophilen Kolloids zusetzt. Auch hier läßt sich, wie zahlreiche Untersuchungen zeigten, die Stabilisierung nicht auf eine Änderung der elektrischen Grenzflächenpotentiale zurückführen. Man nimmt daher an, vgl. *Th. Overbeek* (30), daß unabhängig von der elektrischen Doppelschicht zwischen den kolloiden Teilchen Abstoßungskräfte wirksam sind, die durch die Adsorption der hydrophilen Substanz an den Grenzflächen verursacht werden. Es ist zu erwarten, daß die stabilisierende Wirkung solcher Adsorptionsschichten besonders in nichtwäßrigen, apolaren Medien zur Wirkung kommt, da sich in diesen Systemen nur kleine Grenzflächenpotentiale ausbilden können. So läßt sich z. B. nach *M. van der Waarden* (31) feinverteilte Kohle in Mineralöl stabil dispergieren, ohne daß Elektrophorese zu beobachten ist, wenn man langkettige Paraffine zusetzt, die an der Kohle adsorbiert werden. Ihre Wirkung beruht darauf, daß diese Verbindungen rein mechanisch eine gegenseitige Annäherung der Teilchen verhindern. Auch bei Pigment-Suspensionen in apolaren Bindemittel-Lösungen wurde vermutet, daß die Pigmente durch Adsorption der Hochpolymeren vor dem Aneinanderhaften und Ausflocken geschützt werden können. Durch Versuche über das Fließverhalten von Öllacken kamen *H. Wolf* und *G. Zeidler* (32) zu dem Ergebnis, daß die Pigment-Teilchen von einer etwa 1000 Å dicken Ölhülle umgeben seien. Demgegenüber steht die Auffassung, vgl. *Houwink* (33), daß in diesem Abstand von der Pigmentoberfläche Potentialmulden auftreten. Dies würde zu Suspensionen mit verhältnismäßig dicken Schichten von Öl zwischen benachbarten Teilchen führen, die den Eindruck von Adsorptionshüllen hervorrufen würden.

Direkte Adsorptionsmessungen sind von Anstrichstoffen nicht bekannt. Auch über die Adsorption anderer hochpolymerer Stoffe aus der Lösung sind nicht viele Messungen veröffentlicht worden. Bei diesen Untersuchungen (24, 34) ergab sich, daß die Sättigungsadsorption wesentlich höher liegt, als es einer monomolekularen Schicht von Grundmolekülen entspricht. Nach den Vorstellungen von *Jenckel* und *Rumbach* (24) entstehen diese dicken Schichten durch schlaufen- oder borstenförmige Anordnung der Makromoleküle in der Adsorptionsschicht, wie es auch nach Rechnungen von *R. Simha*, *Frisch* und *F. R. Eirich* (25–27) theoretisch zu erwarten ist. Je nachdem, um welche Substanzen es sich handelt und welche Dichten man für die Adsorptionsschichten annimmt, kommt man zu Schichtdicken von etwa 200–2000 Å.

Diese Abmessungen liegen oberhalb des elektronenmikroskopischen Auflösungsvermögens. Da alle anwendungstechnischen Eigenschaften der Anstrichstoffe durch even-

tuell vorhandene Adsorptionsschichten entscheidend beeinflußt werden können, lag der Versuch nahe, sie durch direkte optische Beobachtungen nachzuweisen, obwohl von vornherein nur qualitative Ergebnisse zu erwarten waren. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen soll anschließend diskutiert werden, welchen Einfluß die Adsorptionsschichten auf die Stabilisierung der Suspensionen ausüben können.

a) Elektronenoptischer Nachweis der Adsorptionsschichten

1. Adsorption an Pigmenten

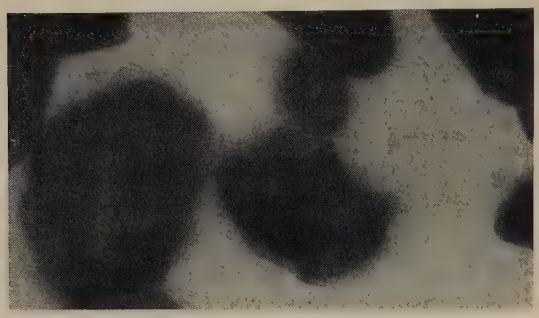
Am einfachsten läßt sich die Adsorption des Bindemittels an den Pigmentoberflächen in dünnen, durchstrahlbaren Lackfilmen nachweisen. Die Teilchen sind in diesen Bildern meistens nicht scharf begrenzt, sondern von einem dunklen Hof umgeben, der anzeigt, daß die durchstrahlte Bindemittelschicht in unmittelbarer Umgebung der Pigmente dicker ist als in einiger Entfernung. Dadurch lassen sich Unterschiede in der Adsorption qualitativ erfassen. Als Beispiel sind in den Abb. 4a und 4b zwei Leinölfilme wiedergegeben, die mit Zinkweiß pigmentiert sind. Bei sonst gleicher Zusammensetzung (Lösungsmittel: Toluol) wurde in dem Lack der Abb. 4b 0,5% Crotonsäure zugesetzt, bezogen auf den Pigmentgehalt der Suspension. Man sieht deutlich, daß dieser Zusatz außer einer besseren Dispergierung auch erhöhte Adsorption bewirkt. Dieser Befund ist von der Schichtdicke des Lackfilms unabhängig, die Unterschiede in der Adsorption treten jedoch bei dünnen Schichten stärker hervor.

In der gleichen Weise wurde von *E. G. Bobalek* und Mitarb. (35) gezeigt, daß beim Zentrifugieren von TiO_2-Lacken nicht nur größere Agglomerate ausgeschleudert werden, sondern daß sich dadurch auch die schlecht benetzten von den gut benetzten Pigmenten trennen lassen. In solchen und ähnlichen Fällen kann man diese Methode anwenden. Sie erlaubt jedoch keine Rückschlüsse auf die Dicke der Adsorptionsschicht, da der Verlauf der Viskosität des Bindemittels während der Trocknung maßgebend eingeht und da außerdem die Abhängigkeit der Bildschwärzung von der Filmdicke unbekannt ist.

Man muß daher zu hochvergrößerten Aufnahmen von Einzelpigmenten übergehen. Dazu wurde das folgende Präparationsverfahren angewendet. Die elektronenmikroskopischen Trägernetze wurden in der üblichen Weise mit einer Kollodiumfolie überzogen und mit SiO bedampft. Nach dem Weglösen der Folie im Azetondampf wurden die Trägernetze auf gut saugendes Filtrierpapier gelegt und vorsichtig ein Tropfen der Suspension mit der Platin-Öse aufgebracht. Um die Viskosität möglichst niedrig zu halten, wurde weitgehend verdünnt. Das Filtrierpapier saugt sofort die Suspension auf, und wenige Pigmente bleiben an der SiO-Aufdampfschicht hängen. Diese Teilchen werden dann elektronenmikroskopisch bei hohen Vergrößerungen untersucht. Dabei gilt es, zwei Fehlerquellen auszuschließen. Einmal können durch Fresnelbeugung an den Pigmenten Objektdicken vorgetäuscht werden, die nicht vorhanden sind. Man vermeidet dies am besten dadurch, daß man von derselben Objektstelle eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedener Fokuseinstellung anfertigt. Zum anderen tritt bei der elektronenmikroskopischen Beobachtung unter dem Einfluß des Elektronenstrahles eine Objektverschmutzung auf (36), die von der Strahlintensität und von der Güte des Vakuums abhängt. Am BOSCH-Elektronenmikroskop ist die Verschmutzung sehr gering, wie dadurch festgestellt wurde, daß aufgedampfte NaCl-Kriställchen über längere Zeit mit hoher Intensität bestrahlt wurden. Wird der Versuch bei gutem Vakuum durchgeführt, so verbleiben nach dem Weglösen des Salzes keine Rückstände, die durch eine Objektverschmutzung hätten hervorgerufen werden müssen. Die Bestrahlungsstärken lagen dabei weit über denen, die für eine Aufnahme erforderlich sind.

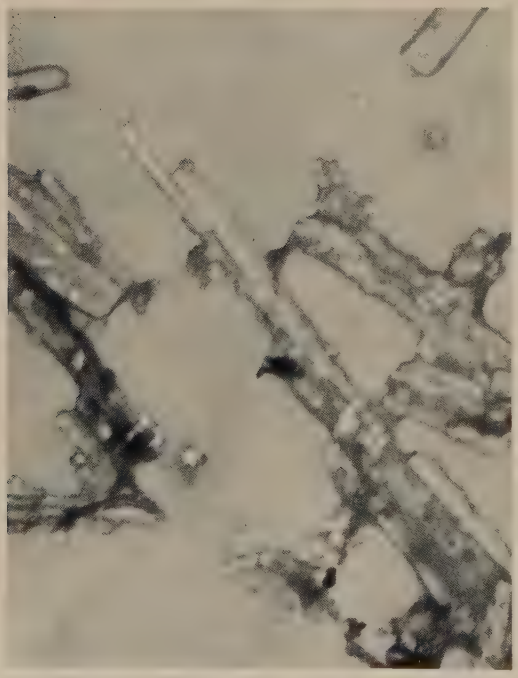
In der Abb. 14a ist eine Aufnahme von Titandioxyd bei 60000facher Vergrößerung wiedergegeben. Die elektronenoptische Vergrößerung betrug dabei 16000fach, wie durch Eichung mit Polystyrol-Latex festgestellt wurde. Das Pigment war in einer Butylacetat-Lösung eines Gemisches von Nitrozellulose-Alkydal (1:1) dispergiert, die Konzentration des Bindemittels betrug 3 mg/ccm oder 10 Gew.%, bezogen auf den Pigmentgehalt der Suspension. Das Elektronenstreuvermögen solcher organischen Stoffe ist sehr gering, ein Einbau von stärker streuenden Elementen [vgl. *P. Thiessen* (37)] ist nicht möglich, ohne die Adsorptionseigenschaften der Substanzen wesentlich zu verändern. Trotzdem sieht man deutlich, daß die Pigment-Teilchen von einer Adsorptionsschicht umgeben sind. Die Ausmessungen auf der Platte, auf der die Kontraste wesentlich größer sind als im Papierbild, ergab wechselnde Schichtdicken von 80–200 Å. Dabei wur-

den diejenigen Stellen vermessen, an denen die Adsorptionsschicht gegen die Umgebung scharf begrenzt erscheint, d. h. wo die Begrenzungsflächen der Teilchen einigermaßen senkrecht zur Bildebene liegen.



a) an Titandioxyd (Rutil), Vergr.: 60000

b) an Bleichromat, Vergr.: 60000



c) nach dem Lösen des Bleichromats, Vergr.: 20000

Abb. 14. Elektronenmikrospkopischer Nachweis von Adsorptionshüllen aus Alkydal-Nitrozellulose an Pigmenten

Um die letzte Möglichkeit auszuschließen, daß die Adsorptionsschichten von den beiden erwähnten Fehlerquellen, nämlich optische Beugungssäume und Objektverschmutzung, vorgetäuscht werden, wurden Versuche mit Pigmenten durchgeführt, die sich nach der Adsorption weglösen lassen. Zinkoxyd erwies sich als ungeeignet, dagegen konnten mit Bleichromat gute Ergebnisse erzielt werden. Dieses Pigment wurde zunächst ebenfalls mit Alkyd-Nitrozellulose angerieben und in der beschriebenen Weise auf den Präparat-Träger aufgebracht. Man erhält damit Aufnahmen wie in Abb. 14b. Auch hier ist, besonders an der mit einem Pfeil bezeichneten Kante, die adsorbierte Schicht des Bindemittels zu sehen. Die Schichtdicke liegt zwischen 250 und 300 Å.

Diese Schichten lassen sich als adsorbiertes Bindemittel nachweisen, wenn man das Bleichromat vor der elektronenmikroskopischen Beobachtung in 0,5 *n* Weinsäure weglöst. Nach gründlichem Auswaschen der Objektträger im dest. Wasser erhält man die isolierten Adsorptionshüllen, wie die Abb. 14c zeigt. Auch hier läßt sich keine einheitliche Schichtdicke feststellen, sie schwankt zwischen 150 und 400 Å. Gleichdicke Schichten findet man für die Adsorption von Alkydal aus Butylacetat-Lösung. Führt man denselben Versuch mit Leinöl-Standöl als Bindemittel durch, so findet man Adsorptionshüllen, die eine Dicke bis zu 700 Å erreichen können.

Gegen diese Methode des elektronenmikroskopischen Nachweises von Adsorptionsschichten wäre noch einzuwenden, daß es sich hierbei lediglich um eingetrocknete Bindemittelrückstände aus dem Anteil der Lösung handelt, der nicht abgesaugt worden ist. Daher wurden Versuche mit höheren Bindemittelkonzentrationen durchgeführt. Wegen der erhöhten Viskosität der Lösung sollte damit der an den Pigmenten hängenbleibende Flüssigkeitsfilm mindestens gleichdick sein. Infolge der höheren Konzentration würde sich dann ein getrockneter Bindemittelfilm ergeben, der entsprechend dicker ist. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Dicke der Adsorptionsschicht auch bei 10fach erhöhter Bindemittelkonzentration (30 mg/cm³) nicht zunimmt. Erst bei Konzentrationen über 300 mg/cm³ läßt sich nichtadsorbiertes Bindemittel elektronenmikroskopisch feststellen. Man erhält dann Aufnahmen, in denen die Adsorptionsschichten ohne scharfe Grenze in einen ausgedehnten Bindemittelfilm übergehen.

2. Adsorption an Polystyrol-Latex

Im Zusammenhang mit den Stabilitätsuntersuchungen an Polystyrol-Latex in Abhängigkeit von der Polymerenkonzentration sollte untersucht werden, ob sich auch an den Polystyrolkugeln Adsorptionsschichten feststellen lassen. Da in diesem Fall die disperse Phase etwa das gleiche Elektronenstreuvermögen wie der gelöste hochmolekulare Stoff besitzt, läßt sich die Adsorptionsschicht nicht ohne weiteres durch Aufnahme einzelner Partikel feststellen. Auch der Versuch, die Adsorption über die Änderung der Kugeldurchmesser zu fassen, führte zu keinem eindeutigen Ergebnis, da die Dickenzunahme nur wenig oberhalb der Fehlergrenze der Vergrößerungsbestimmung lag.

Bei einem bestimmten System, dessen Stabilität in Abhängigkeit von der Polymerenkonzentration untersucht wurde, gelang jedoch der Nachweis der Adsorptionshüllen. Methylzellulose zersetzt sich bei intensiver Bestrahlung im Elektronenmikroskop, ähnlich wie Gelatine und einige andere wasserlösliche Substanzen. Sind die Polystyrol-Teilchen, die in einer wäßrigen Methylzellulose-Lösung suspendiert waren, einschließlich der Adsorptionsschichten schräg bedampft worden, so findet die Zersetzung nur an derjenigen Kugelhälfte statt, die im Aufdampfschatten liegt und dadurch nicht von der metallischen Aufdampfschicht geschützt wird. Man kann den Zersetzungsprozeß im Elektronenmikroskop verfolgen und erhält im Endstadium Aufnahmen, wie sie die Abb. 15 wiedergibt. In Richtung zur Aufdampfquelle sind die Kugeln von einer Kappe bedeckt, die sich aus der Adsorptionsschicht und aus der Aufdampfschicht zusammensetzt. Die Dicke der Aufdampfschicht kann beträchtlich sein, da diese Kugelseite nahezu senkrecht zur Aufdampfrichtung liegt. Es ergibt sich ohne Methylzellulose-Zusatz durch die Schrägbedampfung eine Verdickung von etwa 80 Å, die mit der aus der Chrom-Einwaage berechneten Metallmenge übereinstimmt. Eine zusätzliche, über den berechneten Betrag hinausgehende Verdickung, wie sie von *S. F. Kern* und *A. R. Kern* (38) beobachtet wurde, konnte nicht festgestellt werden. Zieht man diesen Betrag für die Aufdampfschicht ab, so erhält man aus der Abb. 15 eine Adsorptionsschicht von 70–100 Å Dicke.

Abb. 15. Adsorption von Methylzellulose (TYLOSE SL 400) an Polystyrolkugeln im Sättigungsbereich. Intensive Elektronenbestrahlung. Vergr.: 25000 (Photogr. Neg.)

Auch hier wurde ein Kontrollversuch mit 25fach erhöhter Polymerenkonzentration durchgeführt, um zu prüfen, ob es sich bei den beobachteten Schichten nicht etwa um eingetrocknete Lösungsrückstände handelt. Es ergab sich jedoch die gleiche Schichtdicke.

Setzt man die Methylzellulosekonzentration herab, so wird die in den elektronenmikroskopischen Abbildungen feststellbare Adsorptionsschicht dünner. Man sieht jedoch in den Aufnahmen, daß die adsorbierten Makromoleküle gleichmäßig über die Oberfläche der Kugeln verteilt sind. So erhält man z. B. auch bei 2% Methylzellulose kugelige Teilchen, wie die Abb. 11a zeigt. Die Makromoleküle scheinen sich dicht an die adsorbierende Oberfläche anzuschmiegen und bilden dadurch einen zusammenhängenden Oberflächenfilm.

Dieses Verhalten hängt von der Konstitution der Moleküle und von ihrer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und dem Adsorber ab. Auf den Unterschied im Aufbau der ungesättigten Adsorptionsschichten wie Methylzellulose und Krilium wurde bereits hingewiesen. Ein anderes Beispiel sei hier noch aufgeführt. Verwendet man zu den Adsorptionsversuchen, die in genau der gleichen Weise durchgeführt wurden, Methylzellulose mit einem anderen Methylierungsgrad (TYLOSE A 400), so erhält man bei 5% Tylosegehalt die Abb. 16. In diesem Fall bildet sich offenbar keine homogene Schicht aus, sondern das Polymere wird in büschelförmigen Aggregaten adsorbiert. Erst die Sättigungs-

schicht erscheint wieder homogen. Die an den Kugeln adsorbierten Aggregate sind in einer Lösung gleicher Tylose-Konzentration (1,5 mg auf 100 ccm) elektronenmikroskopisch nicht festzustellen. Man könnte daher annehmen, daß sie erst durch die Adsorption gebildet werden, zumal *G. V. Schulz* (39) bei wäßrigen Methylzellulose-Lösungen konzentrationsabhängige Assoziationsvorgänge gefunden hat.

Abb. 16. Büschelförmige Adsorption von Makromolekülen an Polystyrolkugeln. Vergr.: 15000

b) Theoretische Abschätzung der Adsorptionsstabilisierung

Es soll im folgenden abgeschätzt werden, inwieweit die Suspensionen durch die elektronenmikroskopisch nachgewiesenen Adsorptionsschichten stabilisiert werden können.

Zwischen den suspendierten Teilchen wirken Anziehungskräfte, die auf den *London-van der Waals*-Kräften zwischen den Atomen beruhen, welche die Teilchen aufbauen. Für Kugeln ist die Anziehung von *Hamaker* (40) berechnet und tabelliert worden. Die durch den Dispersionseffekt verursachte Wechselwirkungsenergie F_A zwischen zwei gleich großen Teilchen ist in der Abb. 17 ($\psi_0 = 0$) in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Kugeloberflächen aufgezeichnet. Dabei wurde ein Teilchendurchmesser von $0{,}2\,\mu$ gewählt. Er entspricht etwa der Größe der TiO_2-Pigmente.

Zur Frage der Stabilisierung durch elektrische Grenzflächenpotentiale in apolaren Medien liegen Messungen von *van der Minne* und *Hermanie* (41) vor. Sie stellten fest, daß sich bei suspendierten Teilchen in Benzol Oberflächenpotentiale von $\zeta = 25$ mV ausbilden konnten, wenn Ca-Seifen zugesetzt wurden. *Koelmann* und *Overbeek* (11) fanden bei Eisenoxyd- und Bariumsulfatpulver in Xylol ζ-Werte zwischen 30 und 70 mV, wenn grenzflächenaktive ionogene Substanzen anwesend waren. Bei nicht-ionogenen Zusätzen bildeten sich keine Grenzflächenpotentiale aus. Für Lacke liegen keine quantitativen Messungen vor, jedoch werden die ζ-Potentiale für suspendierte Teilchen in hochmolekularen nicht-elektrolytischen Lösungen kaum höher liegen als diejenigen in Lösungen dissoziationsfähiger Substanzen. Tragen die Fadenmoleküle selbst keine Dipole, so ist überhaupt kein ζ-Potential zu erwarten.

Die Ionenkonzentrationen in den apolaren Medien ist sehr niedrig, was zur Folge hat, daß das Abstoßungspotential in dem hier interessierenden Bereich in der Nähe der Oberfläche annähernd konstant ist, wie man aus der Fig. 17 (gestrichelte Linien) ersieht. Dort sind für Oberflächenpotentiale von $\psi_0 = 25,\ 50,\ 100$ mV[9]) die Abstoßungspotentiale F_R aufgezeichnet. Sie wurden nach

$$F_R = \frac{\psi_0^2\,\varepsilon\,r^2}{R}\exp\left(-2\varkappa r R\right)$$

berechnet[9]). Dabei ist $r =$ Teilchenradius und $R = a + 2r =$ Abstand zwischen den Kugelzentren. Überlagert man die Potentialkurven der Abstoßung F_R mit dem Anziehungspotential F_A, so erhält man das gesamte Wechselwirkungspotential F_G zwischen den beiden Teilchen (ausgezogene Linien in den Abb. 17). Diese Potentialkurven zeigen, daß eine Potentialschwelle von 15 kT, die für die Stabilität erforderlich ist (30), erst durch relativ hohe Grenzflächenpotentiale erreicht werden kann.

Die Stabilisierung durch elektrische Grenzflächenpotentiale soll nunmehr mit den Abstoßungskräften verglichen werden, die infolge der Wechselwirkung zwischen den Adsorptionsschichten zweier sich einander nähernder Teilchen entstehen. Für nieder-

[9]) Der Unterschied zwischen dem Oberflächenpotential ψ_0 und dem aus der elektrophoretischen Geschwindigkeit berechneten ζ ist hier wegen des langsamen Abfalles der Potentialkurven zu vernachlässigen.

molekulare grenzflächenaktive Stoffe sind ähnliche Betrachtungen von *E. Mackor* und *van der Waals* (42) durchgeführt worden, indem die adsorbierten Substanzen als starre hantelförmige Moleküle behandelt wurden. Auf bewegliche Fadenmoleküle lassen sich diese Rechnungen nicht übertragen. Man erhält jedoch eine brauchbare Näherung der Wechselwirkungsenergie durch Anwendung der Überlegungen, die in der Theorie der makromolekularen Lösungen [vgl. *Flory* (43)] entwickelt worden sind.

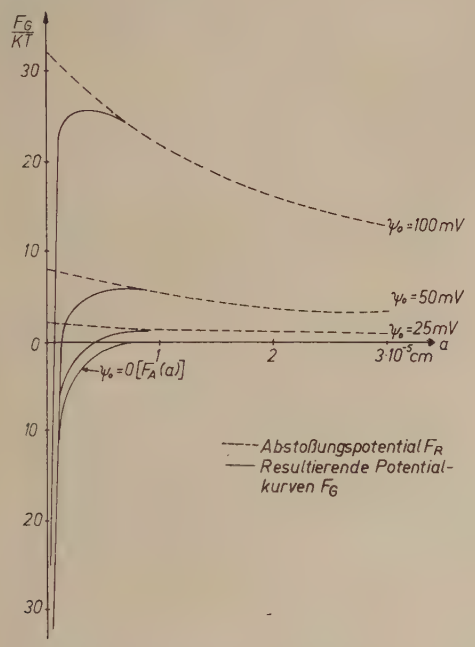


Abb. 17. Berechnete Potentialkurven für die Wechselwirkung zwischen zwei gleichgroßen kugeligen Teilchen für verschiedene Grenzflächenpotentiale ψ_s. Teilchenradius 0,1 μ

Wir betrachten je ein Volumenelement δV in den Adsorptionsschichten zweier sich einander nähernder Teilchen. Sie sollen so klein gewählt werden, daß nur einige Segmente von Makromolekülen in ihnen enthalten sind. Damit ist bei der Abschätzung der Konfigurationsentropie nur die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Lösungsmittelmoleküle zu berücksichtigen. Haben sich die beiden suspendierten Teilchen einander weit genug genähert, so können sich ihre Adsorptionsschichten gegenseitig durchdringen. Man kann zur Vereinfachung annehmen, daß die Anzahl der adsorbierten Makromoleküle dadurch nicht geändert wird. Anderenfalls würde sich die freie Energie des Systems durch die Desorption erhöhen. Die Volumenelemente δV seien so gewählt gewesen, daß sie nun zu einem Volumen $\delta V'$ zusammenfallen. In diesem ist die Konzentration an makromolekularen Segmenten größer geworden, womit eine Erniedrigung der Konfigurationsentropie verbunden ist. Durch die Annäherung der suspendierten Teilchen ergibt sich eine Änderung der freien Mischungsenergie um

$$\delta F_m = F_m' - 2F_m$$

wenn man unter F_m' die freie Energie der Mischung im Volumenelement $\delta V'$ versteht.

Geht man von einem Ansatz aus, der von *Flory* (43) zur Berechnung des „excluded volume" von Makromolekülen in verdünnten Lösungen benutzt wurde, so läßt sich δF_m leicht berechnen. Man erhält unter der Voraussetzung, daß die Konzentration in der Adsorptionsschicht konstant ist:

$$\delta F_m = 2\,\frac{\delta V}{\bar{V}_1}\,\frac{\partial F}{\partial N_1},$$

wobei $V_1 = \bar{V}_1/L$ das Volumen eines Lösungsmittelmoleküls ist ($\bar{V}_1$ = partielles Molvolumen, L = *Loschmidt*-Zahl, N_1 = Anzahl der Lösungsmittelmoleküle). Nun ist andererseits der Anteil des chemischen Potentials des Lösungsmittels, der vom nichtidealen Verhalten der makromolekularen Lösung herrührt,

$$(\Delta\mu_1)_E = \Delta\mu - (\Delta\mu_1)_{\text{ideal}} = L\,\frac{\partial F}{\partial N_1} = -RTB\,\bar{V}_1 c_g^2,$$

wenn man mit B des zweiten Virialkoeffizienten bezeichnet und die höheren Virialkoeffizienten vernachlässigt.

Führt man den Exzeß-Wert des osmotischen Druckes π_E ein

$$(\Delta\mu_1)_E = -\pi_E \bar{V}_1$$

und die Abkürzung

$$B' = BLkT,$$

so folgt schließlich für das Abstoßungspotential zwischen den beiden suspendierten Teilchen:

$$F_R = 2\int B' c_g^2\,\delta V = 2\int \pi_E\,\delta V, \qquad [17]$$

wobei sich das Integral über das gesamte Überlappungsvolumen der Adsorptionsschichten erstreckt.

Haben sich zwei kugelige Teilchen mit dem Radius r, die von einer Adsorptionsschicht der Dicke d umgeben sind, auf eine Entfernung a einander genähert, die kleiner ist als $2d$, so überschneiden sich die beiden Adsorptionsschichten in einem Volumen

$$V(a) = \frac{2}{3}\pi\left(d - \frac{a}{2}\right)^2\left(3r + 2d + \frac{a}{2}\right). \qquad [18]$$

Damit ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie nach [17] und [18]:

$$F_R = 2\pi_E V(a) = \frac{4\pi}{3} B' c_g^2 \left(d - \frac{a}{2}\right)^2 \left(3r + 2d + \frac{a}{2}\right). \quad [19]$$

Zur numerischen Berechnung sind Angaben über die Dichte der Adsorptionsschicht erforderlich. Die einzigen sicheren Meßwerte, die dafür vorliegen, beziehen sich auf die Adsorption von Polystyrol an Glas. Aus den Durchlaufzeiten von Polystyrol-Lösungen (Lösungsmittel: Dekalin, $\overline{M} = 620000$) in Kapillarviskosimetern konnten *Fendler*, *H. Rohleder* und *H. Stuart* (34) eine Adsorptionsschichtdicke von 1500 Å berechnen. Die Bestimmung der adsorbierten Menge ergab $a_s = 0{,}3\,\mu$g/cm², womit man eine Gewichtskonzentration von $c_g = 2 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ erhält.

Der zweite Virialkoeffizient B' wurde von *G. V. Schulz* und *H. Hellfritz* (44) für mehrere Polystyrolsorten und verschiedene Lösungsmittel gemessen. Es ergaben sich Werte zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ bis $15 \cdot 10^{-6}$ Atm. $l^2 \cdot g^{-2}$. Für mittlere Molekulargewichte und mittelgute Lösungsmittel erhält man B' zu etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Atm. $l^2 \cdot g^{-2}$.

In der Abb. 18 sind die nach Gl. [19] berechneten Änderungen der freien Energie F_R/kT beim Durchdringen der Adsorptionsschichten aufgetragen, wobei probeweise zwei verschiedene Virialkoeffizienten $B' = 1 \cdot 10^{-5}$ und $B' = 1 \cdot 10^{-6}$ Atm. $l^2 \cdot g^{-2}$ dieser gemessenen Größenordnung übernommen wurden. Die Kurven sind für zwei Teilchenradien $r = 0{,}1\,\mu$ und $r = 1\,\mu$ berechnet. Die Energieänderung ist positiv, es entsteht also ein Abstoßungspotential.

Vergleicht man die Potentialkurven mit denen der Abb. 17, so zeigt sich, daß in diesen Fällen durch die Adsorptionsschichten abstoßende Kräfte hervorgerufen werden, die um 1–2 Größenordnungen höher liegen als die in apolaren Medien durch elektrische Potentiale verursachten. Potentialberge von dieser Höhe erhält man in wäßrigen Systemen für extrem stabile Systeme mit hohen Grenzflächenpotentialen (30).

Die stabilisierende Wirkung der Adsorptionsschichten wird nur dann zu vernachlässigen sein, wenn der zweite Virialkoeffizient $B' = 0$ ist. Da die Konfigurationsentropie bei Fadenmolekülen immer einen nicht-idealen Wert besitzt, ist B' in athermischen Lösungen stets von Null verschieden und positiv. Nur wenn beträchtliche positive (endotherme) Verdünnungswärmen auftreten, können sich diese mit dem Entropieeffekt derart überlagern, daß $B' = 0$ wird. Dies ist nur für ausgesprochen schlechte Lösungsmittel der Fall (45), so daß für die meistens praktisch verwendeten Lösungen eine positive Abstoßungsenergie auftreten wird.

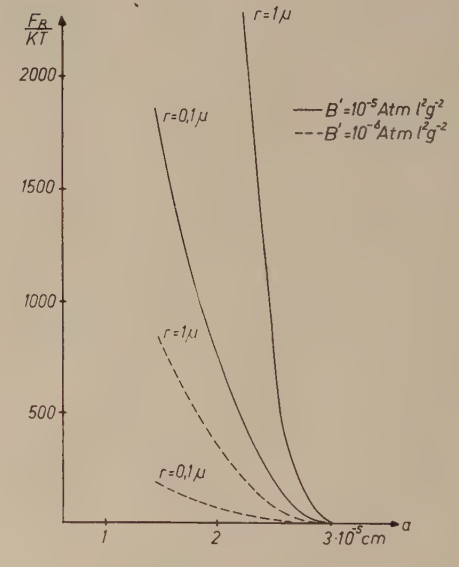


Abb. 18. Abstoßungspotentiale zweier Teilchen mit Adsorptionsschichten der Dicke $d = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm und der Konzentration $c_g = 0{,}02$ g/ccm. Berechnet für verschiedene Teilchenradien und Virialkoeffizienten

Die Reichweite der stabilisierenden Kräfte wird in vielen Fällen größer sein als in dem berechneten Beispiel des Polystyrols. Aus der adsorbierten Menge $a_s = 0{,}3\,\mu$g/cm ergibt sich für die ungequollene Adsorptionsschicht, d. h. mit der Dichte des massiven Materials, eine Adsorptionsschichtdicke von 25 Å. Ähnlich wie bei der Nitrozellulose ist die adsorbierte Polystyrol-Schicht elektronenmikroskopisch nicht nachweisbar. Die bei Alkydharz gefundenen Werte von 80–200 Å Schichtdicke garantieren, daß in diesen Fällen die Stabilisierung durch Adsorptionsschichten weit stärker wirkt als die durch eventuell vorhandene elektrische Doppelschichten.

Dies gilt vor allem für kleine Pigment-Teilchen ($r = 0{,}1\,\mu$). Bei großen Teilchenradien macht sich die elektrische Abstoßung stärker bemerkbar. So erhält man nach Gl. (7) für $r = 1\,\mu$ und $\psi_0 = 50$ mV ein maximales Abstoßungspotential von $F_R = 75\,kT$.

Herrn Prof. Dr. *K. Hamann* (Stuttgart), danke ich für die Themenstellung und viele wertvolle Anregungen. Herrn Prof. Dr. *H. A. Stuart* (Mainz), sei für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und für viele fördernde Diskussionen gedankt. Der größte Teil der Aufnahmen wurde am Institut für Physik und Meteorologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim hergestellt. Herrn Prof. Dr. *W. Rentschler* bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Erlaubnis, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für apparative Unterstützung.

Zusammenfassung

Mit dem Elektronenmikroskop wurde der Dispersionszustand von Suspensionen in hochmolekularen Lösungen untersucht, um den Einfluß der Makromoleküle auf die Stabilität dieser Systeme zu klären. Die Untersuchungen erstreckten sich vor allem auf Anstrichmittel, d. h. auf Pigmentsuspensionen in Lösungen hochmolekularer Bindemittel. Daneben wurden Modellversuche mit Polystyrol-Latices durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen ergab sich:

1. Wenn an den Pigmenten durch die Adsorption der Makromoleküle elektrische Grenzflächenpotentiale entstehen, so erhält man auch in Lösungsmitteln mit niedriger DK stabile Suspensionen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen in diesen Fällen optimale Dispergierung. Man kann dies auch durch Zusätze geeigneter potentialbestimmender Ionen erreichen, wie es von den hydrophoben Kolloiden bekannt ist.

2. Unabhängig von den elektrischen Grenzflächeneigenschaften wurde bei allen untersuchten Systemen eine typische Abhängigkeit der Stabilität von der Polymerenkonzentration gefunden. Durch geringe Zusätze von Hochpolymeren erfolgt Agglomeration, dagegen ergeben sich bei höheren Konzentrationen wieder stabile Suspensionen. Die Agglomeration findet in einem Konzentrationsbereich statt, in dem die Adsorptionsschichten noch nicht gesättigt sind, und entsteht dadurch, daß ein- und dasselbe Makromolekül an zwei oder mehreren Teilchen gleichzeitig adsorbiert wird. Dieser Vorgang, der als Agglutination bezeichnet werden soll, läßt sich auch elektronenmikroskopisch nachweisen. Durch elektrische Grenzflächenpotentiale wird er mehr oder weniger stark behindert.

3. Bei höheren Konzentrationen an Polymeren werden die Suspensionen durch die adsorbierten Makromoleküle stabilisiert. Es können sich, wie elektronenmikroskopisch nachgewiesen wurde, Adsorptionsschichten bis zu 800 Å Dicke ausbilden. Die stabilisierende Wirkung dieser Schichten entsteht im wesentlichen dadurch, daß sich bei ihrer gegenseitigen Durchdringung die Konfigurationsentropie erniedrigt. Das Abstoßungspotential zwischen zwei sich berührenden Teilchen ist nur dann zur Stabilisierung nicht ausreichend, wenn der Entropieeffekt durch beträchtliche endotherme Verdünnungswärmen kompensiert wird.

Schrifttum

1) *Stauff, J*, Kolloid-Z. **118**, 74 (1950).

2) *Verwey* und *Overbeek*, Theory of the stability of lyophobic colloids (Amsterdam 1952).

3) *Fisher, E. K.*, Colloid dispersions.

4) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, Vol. I (Amsterdam 1952).

5) *Moilliet, J. L.* und *B. Collie*, Surface Activity (New York 1951).

6) *Kellenberger*, Experentia **4**, 407 (1948).

7) *Hoffmann, K.*, Kolloid-Z. **103**, 161 (1943).

8) *Florus*, Dissertation (Stuttgart 1956), Farbe und Lacke **62**, 260 u. 323 (1956).

9) *Brintzinger, H., R. Haug* und *G. Sachs*, Farbe und Lacke **60**, 95 (1954).

10) *Fischer, E. W.* und *K. Hamann*, Farbe und Lacke **63**, 209 (1957).

11) *Koelmann* und *Overbeek*, Disc. Faraday Soc. **18**, 52 (1956).

12) *Asakura, S.* und *F. Oosawa*, J. Chem. Phys. **22**, 1255 (1954).

13) *Deile, Kraemer* und *Klaus*, Kolloid-Z. **130**, 105 (1953).

14) *Rentschler, W.*, Naturwiss. **43**, 127 (1956).

15) *Saunders, F. L.* und *J. W. Sanders*, J. Colloid Sci. **11**, 260 (1956).

16) *Fiedler* und *Bergmann*, Angew. Chem. **67**, 699 (1955).

17) *Jirgensons, B.*, Makromol. Chem. **6**, 30 (1951).

18) *Fischer, E. W.* und *W. Rentschler*, Z. Pflanzenern. **76**, 232 (1957).

19) *Wurzschmitt, B.*, Z. analyt. Chem. **130**, 105 (1950).

20) *Kruyt-Klompe*, Kolloid-Beih. **54**, 225 (1943).

21) *Heller, W.* und *T. L. Pugh*, J. Chem. Phys. **24**, 1107 (1956).

22) *Sheppard*, J. Chem. Phys. **13**, 372 (1945).

23) *Cassel, H. M.*, J. Phys. Chem. **42**, 475 u. 955 (1938).

24) *Jenckel, E* und *B. Rumbach*, Z. Elektrochem. **55**, 612 (1951).

25) *Simha, R., H. Frisch* und *F. R. Eirich*, J. Phys. Chem. **57** 584 (1953).

26) *Frisch, L. H.* und *R. Simha*, J. Phys. Chem. **58**, 507 (1954).

27) *Simha, R.*, J. Phys. Chem. **59** (1956).

28) *Michaels, A. S.*, Ind. Eng. Chem. **46**, 1485 (1954).

29) *Lottermoser* und *E. v. Meyer*, J. prakt. Chem. **56**, 242 (1897).

30) *Overbeek*, in *H. R. Kruyt*, Colloid Science, Vol. 1 (Amsterdam 1952).

31) *van der Waarden, M*, J. Colloid Sci. **5**, 317 (1950).

32) *Wolf* und *Zeidler*, Kolloid-Z. **74**, 97 (1936).

33) *Houwink*, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1957).

34) *Kraus, G.* und *J. Dugone*, Ind. Eng. Chem. **47**, 1809 (1955). – *Jellinek, H. H. G.* und *H. L. Northen*, J. Polym. Sci. **14**, 583 (1954). – *Hobden, J. H.* und *H. H. G. Jellinek*, J. Polym. Sci. **11**, 365 (1953). – *Fendler, H. G., H. Rohleder* und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **18**, 383 (1956). – *Fendler, H. G.* und *H. A. Stuart*, Makromol. Chem. **20** (1956).

35) *Bobalek*, Ind. Eng. Chem. **46**, 572 (1954).

36) *Hillier*, J. Appl. Phys. **19**, 226 (1948). – *Watson, J. H. L.*, J. Appl. Phys. **18**, 155 (1947).

37) *Thiessen, P.*, Kolloid-Z. **101**, 241 (1942).

38) *Kern, S. F.* und *A. R. Kern*, J. Appl. Phys. **21**, 705 (1950).

39) *Schulz, G. V.*, Z. physikal. Chem., A **177**, 453 (1936).

40) *Hamaker*, Physica **4**, 1058 (1937).

41) *Minne, v. d.* und *Hermanie*, J. Colloid. Sci. **8**, 38 (1953).

42) *Mackor, E. L.* und *J. H. van der Waals*, J. Colloid. Sci. **7**, 535 (1952).

43) *Flory*, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).

44) *Schulz, G. V.* und *H. Hellfritz*, Z. Elektrochem. **57**, 835 (1953).

45) *Schulz, G. V.*, Angew. Chem. **64**, 553 (1952).

Aus der Arbeitsgemeinschaft Silikoseforschung
Medizinische Forschungsanstalt, Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen

Chemisorption aus Alkohol-Wasser-Systemen an amorphem Siliziumdioxyd*)

Von G. Bauer und W. Stöber

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 3. September 1958)

In einer früheren Untersuchung (1) wurde gezeigt, daß bei der Adsorption von geradkettigen, primären Alkoholen an amorphem Siliziumdioxyd echte chemische Bindungen auftreten. Diese Oberflächenreaktionen erfolgen an den oberflächenständigen Hydroxyl-(Silanol)-Guppen des Adsorbens in Form einer Veresterung. Ein vollständiger Umsatz der Silanolgruppen ließ sich bei einer Temperatur von 250 °C unter dem Eigendruck des Sorbenden nach etwa sechsstündiger Versuchsdauer erzielen. Die dabei erreichten Oberflächenbelegungen entsprachen dann etwa der Oberflächenkonzentration der Silanolgruppen, die in einer früheren Arbeit (2) zu 6,2 μMol/m² bestimmt wurde.

In Gegenwart von Wasser unterliegen die so gebildeten Oberflächenester mehr oder minder schnell einer Hydrolyse. Es war daher von Interesse, den konkurrierenden Einfluß des Wassers auf das Ausmaß der erreichbaren chemischen Alkoholbelegung durch Adsorptionsversuche mit Alkohol-Wasser-Gemischen zu untersuchen.

Als Adsorbens wurde durchweg Aerosil, ein feinteiliges, porenfreies und amorphes SiO_2-Präparat der Degussa, Frankfurt a. M., benutzt. Seine spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode mit Argon bestimmt. Sie war bei den einzelnen Versuchen infolge von Inhomogenitäten des Materials von Probe zu Probe nicht ganz konstant und schwankte zwischen 130 und 165 m²/g.

Die Untersuchungen erfolgten an Mischungsreihen mit Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol. In Anlehnung an frühere Versuchsführungen zur Erzielung maximaler chemischer Alkoholbelegungen (1) wurden die Versuche im Autoklaven bei 250 °C und dem sich einstellenden Dampfdruck des Gemisches durchgeführt. Die Temperatur wurde 6 Stunden lang aufrechterhalten; nach dem Abkühlen wurde die Probe dem Autoklaven entnommen und bei Zimmertemperatur an einem Hochvakuumaggregat evakuiert, um die Hauptmenge des durch physikalische Adsorption noch anhaftenden Flüssigkeitsgemisches zu entfernen. Die Ermittlung der Alkoholbelegung erfolgte nach erneutem Evakuieren bei 150 °C auf ca. 10^{-4} Torr Absaugdruck durch eine Verbrennungsanalyse, wie sie schon früher beschrieben wurde (3).

*) Herrn Professor Dr. *K. Thomas*, Leiter der Arbeitsgemeinschaft Silikoseforschung, zum 75. Geburtstag gewidmet.

Wegen der erhöhten Löslichkeit von Siliziumdioxyd in Wasser höherer Temperatur (4) mußte damit gerechnet werden, daß die Oberfläche des feinteiligen Adsorbens (Durchmesser der Primärpartikeln ca. 200 Å) durch auftretende Lösungseffekte sehr wahrscheinlich verändert wird. Deshalb wurde bei allen Proben nach dem Autoklavversuch die spezifische Oberfläche des Adsorbens nach der BET-Methode mit Argon erneut bestimmt und die Belegungsanalyse auf diesen Wert bezogen.

Tatsächlich ergab sich während der Versuche eine mit steigendem Wassergehalt des Sorbenden zunehmende Verkleinerung der Oberfläche, die bei der Behandlung mit reinem Wasser bis auf 90 m²/g schrumpfte. Abb. 1 zeigt den Verlauf der Oberflächenverkleinerung im gesamten Mischungsbereich für die vier untersuchten Alkohole. Da für

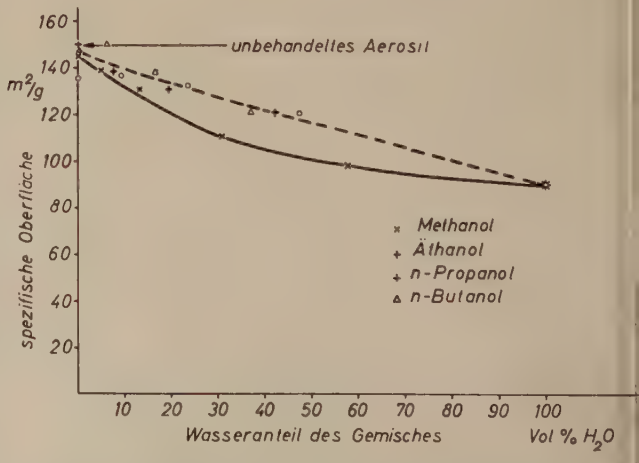


Abb. 1. Verkleinerung der spezifischen Oberfläche des Aerosils bei der Alkohol-Wasser-Mischadsorption bei 250 °C

den Ablauf von Prozessen an den Grenzflächen überwiegend sterische Gesichtspunkte im Vordergrund stehen, sind die Kurven in entsprechender Weise in Abhängigkeit vom prozentualen Volumenanteil des Wassers wiedergegeben.

Bei allen Mischungsreihen machte sich erwartungsgemäß nach den Ergebnissen der Verbrennungsanalysen ein starker Einfluß

des Wassers im Sinne einer Verminderung der zu erzielenden Alkoholbelegung bemerkbar. Bereits ein Wasseranteil von etwa 15 Vol.-% verminderte die Belegung, wie sie mit reinem Alkohol erreichbar ist, um rund 50%. Abb. 2 gibt die Ergebnisse bei den verschiedenen Alkoholen wieder. Wie man sieht, unterscheiden sich die einzelnen Alkohole nicht grundsätzlich voneinander. Der Einfluß der bei der Sorption konkurrierenden bzw. die Hydrolyse verursachenden Wassermolekeln macht sich trotz verschiedener Kettenlängen praktisch uneingeschränkt bemerkbar.

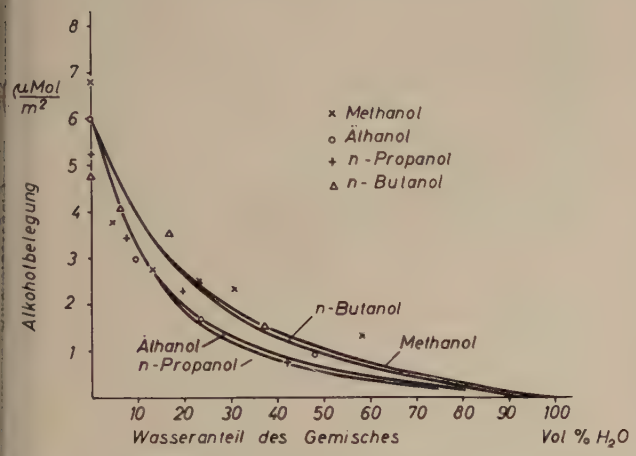


Abb. 2. Belegung der Aerosil-Oberfläche bei der Alkohol-Wasser-Mischadsorption

Nach der Theorie unterliegt die Chemisorption der Alkohole unter den gegebenen Bedingungen einem Reaktionsgleichgewicht von der Art

$$\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH} + \mathrm{ROH} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OR} + \mathrm{H_2O}. \quad \text{(R. 1)}$$

Dabei bleiben jedoch die der *Arrhenius*schen Gleichung

$$\ln k = \ln k' - \frac{A_E}{RT} \qquad [1]$$

gehorchenden Faktoren $k_{1,2}$ für die Reaktionsgeschwindigkeiten auch bei isothermen Bedingungen nicht mehr konstant, da die Aktivierungsenergien A_E bei der Chemisorption mit dem Belegungsgrad zunehmen. Dies hat zur Folge, daß im Massenwirkungsgesetz, das hier die Form

$$\frac{\left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OH}\right][\mathrm{ROH}]}{\left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OR}\right][\mathrm{H_2O}]} = \frac{k_2}{k_1} = K \qquad [2]$$

hat, der Quotient K nicht nur temperaturabhängig ist, sondern auch noch von $\left[\mathrm{Si}\left(\frac{\mathrm{O}}{2}\right)_3\mathrm{OR}\right]$ abhängt. Das läßt sich an Hand der experimentellen Ergebnisse nachprüfen, indem man den früher ermittelten Maximalwert der Silanolgruppen von 6,2 µMol/m² (2) auch hier gelten läßt und danach aus den Meßergebnissen eine Reihe von Werten für die Gleichgewichts„konstante" K errechnet. Die Konzentration der Reaktanten in der freien Phase kann dabei wegen ihres großen Überschusses gegenüber dem Umsatz als unveränderlich und durch die Versuchsbedingungen vorgegeben angesehen werden. Die auf diese Weise ermittelten Werte K_{exp} sind in der Tabelle 1 enthalten. Sie stimmen inner-

Tabelle 1

Daten zu den Verbrennungsanalysen der Alkoholbelegungen

$\frac{[\mathrm{ROH}]}{[\mathrm{H_2O}]}$	∞	9	3	1,5	1	0,33
Experimentelle Methanolbelegung	6,89	3,72	2,72	2,51	2,34	1,32
K_{exp}		6,03	3,84	2,21	1,65	1,24
$\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	2,23		$\alpha_2/\alpha_1 \sim 1{,}68$			
theoretische Belegung nach $\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	6,20	4,96	3,56	2,49	1,92	0,81
experimentelle Äthanolbelegung	6,00		3,02		1,71	0,97
K_{exp}			3,15		2,63	1,80
$\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	2,53		$\alpha_2/\alpha_1 \sim 1{,}58$			
theoretische Belegung nach $\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	6,20		3,37		1,76	0,72
experimentelle *n*-Propanolbelegung	5,21		3,46		2,30	0,70
K_{exp}			2,37		1,70	2,62
$\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	2,23		$\alpha_2/\alpha_1 \sim 1{,}23$			
theoretische Belegung nach $\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	6,20		3,56		1,92	0,81
experimentelle *n*-Butanolbelegung	4,73		4,11		3,57	1,55
K_{exp}			1,53		0,74	1,00
$\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	1.09		$\alpha_2/\alpha_1 \sim 0{,}54$			
theoretische Belegung nach $\bar{K}_{\mathrm{exp}}$	6,20		4,56		2,97	1,45

halb der Versuchsreihen der einzelnen Alkohole tatsächlich keineswegs überein und zeigen, wie besonders beim Methanol deutlich wird, mit wachsender Alkoholbelegung einen Anstieg. Allerdings bleiben alle experimentellen Werte in der gleichen Größenordnung, so daß es gerechtfertigt erscheint, in erster Näherung eine Mittelwertbildung vorzunehmen. Mit diesen ebenfalls in Tab. 1 enthaltenen Werten $\bar{K}_{\mathrm{exp}}$ wurden die den Meßpunkten in Abb. 2 zugeordneten Kurven er-

mittelt. Theoretisch ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante $\bar{K}$ unter Hinzuziehung der Ergebnisse der kinetischen Gastheorie wegen

$$k = 6{,}52 \cdot 10^{-6} (T/M)^{1/2} \cdot f \alpha \, e^{-\frac{A_E}{RT}} \qquad [3]$$

auch

$$\frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1} = \bar{K} = (M_1/M_2)^{1/2} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \, e^{-\frac{\overline{{}^2A_E - {}^1A_E}}{RT}} . \qquad [4]$$

In diesen beiden Gleichungen ist M die Molmasse der Reaktanten in der freien Phase, α ein Stoßausbeutefaktor und f (in Å²) der effektive Querschnitt des reaktionsfähigen Zentrums an der Grenzfläche. Die Konstante $\bar{K}$ besteht also aus drei Faktoren. Der erste Faktor ist für den jeweiligen Alkohol konstant und aus den Molmassen berechenbar. Nach den schon gemachten Vereinfachungen kann man außerdem annehmen, daß die e-Potenz als letzter Faktor für alle untersuchten Alkohole denselben Wert hat, da es sich bei den Oberflächenumsätzen jeweils um dieselbe chemische Reaktion handelt und der Einfluß der Kettenlänge der verschiedenen Alkohole nur geringfügig sein kann. Daher lassen sich aus den Werten $\bar{K}_{exp}$ mit Hilfe der Gleichung [4] für die einzelnen Alkohole bestimmte Werte errechnen, die dem Quotienten α_2/α_1 der Stoßausbeutefaktoren proportional sind. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten und deuten darauf hin, daß sich mit steigender Kettenlänge der Alkohole das Verhältnis der Stoßausbeuten zugunsten der Veresterungsreaktion verschiebt. Unter Berücksichtigung der für die Grenzflächenprozesse maßgeblichen Volumenverhältnisse der beteiligten Moleküle erscheint ein solches Ergebnis ganz plausibel.

Über die bei der Reaktion (R. 1) auftretende Wärmetönung

$$\bar{W} = \overline{{}^2A_E - {}^1A_E} \qquad [5]$$

läßt sich aus den Meßergebnissen leider keine sehr genaue Auskunft gewinnen. Da für den Stoßausbeutequotienten eine bessere Abschätzung als $0{,}1 \leq \alpha_2/\alpha_1 \leq 10$ kaum zu rechtfertigen ist, kann man lediglich und ohne Festlegung des Vorzeichens sagen, daß die Reaktionswärme $\bar{W}$ mit großer Wahrscheinlichkeit 3 kcal/Mol nicht übersteigen wird. Für eine geringe Wärmetönung der ablaufenden Reaktionen an der Grenzfläche sprechen die Ergebnisse der Versuchsreihen aber auch schon auf den ersten Blick. Die bei Zimmertemperatur verhältnismäßig gute Hydrolysebeständigkeit von Proben mit hoher oder gar vollständiger chemischer Alkoholbelegung der Oberfläche, wie sie z. B. durch das Auftreten hydrophober Eigenschaften zum Ausdruck kommt (1), kann daher also nicht durch eine hohe Wärmetönung der Veresterungsreaktion erklärt werden. Sie muß vielmehr als eine bloße Folge der mit hoher Belegung stark angewachsenen Aktivierungsenergien gedeutet werden. Die Folge davon ist, daß die Hydrolyse dann cet. par. um so schneller fortschreiten sollte, je weiter sie bereits fortgeschritten ist. Den Verlauf einer Äthylester-Hydrolyse an der Oberfläche einer vollständig belegten Aerosilprobe in einer wäßrigen 0,1%igen $NaHCO_3$-Lösung bei Zimmertemperatur und $p_H = 7{,}4$ gibt Abb. 3 wieder. Es ist deutlich erkennbar, daß die Hydrolysegeschwindigkeit (Neigung der Kurve) anfangs mit abnehmender Belegung anwächst. Erst der daran anschließende weitere Verlauf der Kurve entspricht erwartungsgemäß angenähert einem Reaktionsablauf erster Ordnung.

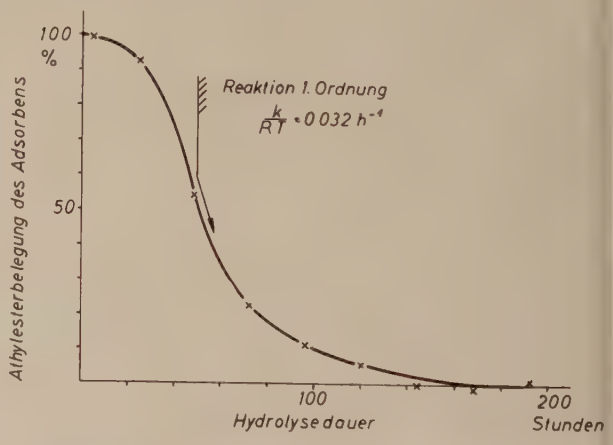


Abb. 3. Hydrolyseverlauf der Äthylesterbelegung

Die Verbrennungsanalysen liefern nun nicht nur die Werte für die verschiedenen Belegungsdichten der einzelnen Versuchsproben, sondern sie bieten mit Hilfe eines graphischen Auswertungsverfahrens auch die Möglichkeit, die aus früheren Versuchen entwickelten Vorstellungen über die Eigenschaften der Siliziumdioxyd-Oberfläche zu überprüfen und zu erhärten. Dies gilt insbesondere für die Art der Bindung der Alkohole an der Grenzfläche und für das in Form von Silanolgruppen bzw. in Form von energetisch besonders günstig adsorbierten Molekülen vorliegende Oberflächenwasser, das sich durch scharfes Evakuieren selbst bei 150 °C nicht von der Oberfläche entfernen

läßt und für das eine Oberflächenstruktur angenommen wird, wie sie Abb. 4 wiedergibt.

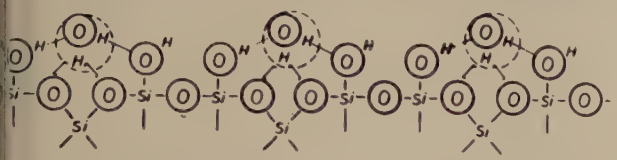


Abb. 4. Oberflächenstruktur des Siliziumdioxydes nach dem Evakuieren bei 150 °C

Die Verbrennungsanalyse liefert zunächst die Werte für die aus dem Abbrand mit Sauerstoff erhaltenen Mengen an Wasser und Kohlendioxyd. Während nun die CO_2-Mengen ein direktes Maß für die untersuchte Oberflächenkonzentration des chemisch adsorbierten Alkohols liefern, sind die gefundenen Wassermengen nicht nur davon abhängig, ob eine echte Veresterung an der Oberfläche vorlag, sondern auch von der Menge des an der Oberfläche noch vorhanden gewesenen physikalisch oder chemisch gebundenen Wassers. Trägt man nun die gefundenen Wassermengen in Abhängigkeit von den zugehörigen experimentellen CO_2-Werten graphisch auf (vgl. Abb. 5 und 6), so liegen die Meßpunkte angenähert auf einer Geraden, die die Ordinate oberhalb des Nullpunktes durchschneidet und flacher als die „stöchiometrischen Geraden" verläuft. Stöchiometrische Geraden sind die beiden Geraden, die sich ergeben, wenn man die berechneten Wasserwerte für alle H-Atome des Alkohols (physikalische Adsorption, H-Brückenbindung) bzw. des Alkylrestes (Chemisorption, Veresterung) gegen die zugehörigen Kohlendioxydwerte aufträgt.

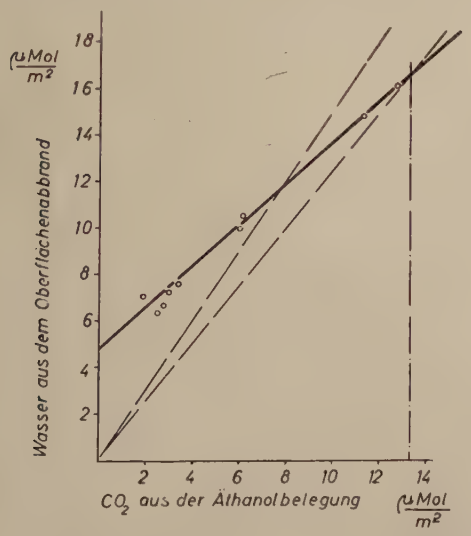


Abb. 5. Verbrennungsanalysen von Äthanolbelegungen

Die Gerade, die die Analysenwerte annähert, trifft unter Extrapolation die Ordinate in einem Punkt, der einem bestimmten Wasserwert entspricht. Dieser Wert ist die Menge des gesamten Wassers aus den Silanolgruppen und den zusätzlich an der nicht belegten Oberfläche anhaftenden Wassermolekeln. Die ansteigende Gerade schneidet dann die erste stöchiometrische Gerade (für die Alkoholverbrennung) und verläuft unterhalb von dieser weiter, d. h. die Analyse ergibt weniger Wasser als stöchiometrisch aus der Verbrennung des Alkohols zu erwarten

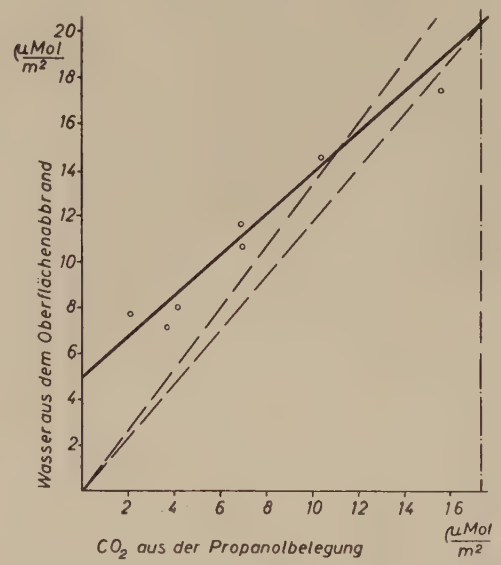


Abb. 6. Verbrennungsanalysen von *n*-Propanolbelegungen

wäre. Dieses Defizit kann nur durch die Annahme einer Veresterung an der Oberfläche erklärt werden, wobei der Alkoholrest ein H-Atom weniger besitzt als der unveresterte Alkohol. Die Analysengerade schneidet die Gerade, die die Wassermenge des veresterten Alkohols angibt, ebenfalls. In diesem Punkt ist kein zusätzliches Wasser und daher auch keine freie Silanolgruppe mehr vorhanden; die gesamte reaktionsfähige Oberfläche ist besetzt, und auf dem höherliegenden Abschnitt der Analysengeraden kann kein Meßpunkt mehr liegen. Beim Auftreten sterischer Hinderungen (z. B. bei sehr langkettigen Alkoholen) sind, wenn der vollständige Umsatz der Silanolgruppen unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht erreicht werden kann, auch schon merklich unterhalb dieses Schnittpunktes keine Meßpunkte mehr zu finden.

Die graphische Auswertung der Daten der

Verbrennungsanalysen, wie sie Abb. 5 und 6 zeigen, liefert also:

1. Einen Wert für die Gesamtmenge des an der nicht belegten Oberfläche nach dem Evakuieren noch gebundenen Wassers (Ordinatenabschnitt).

2. Den Nachweis einer echten Veresterung des Alkohols an der Siliziumdioxydoberfläche (Unterschreitung der ersten stöchiometrischen Geraden durch die Analysengerade).

3. Einen Wert für die Silanolgruppenkonzentration an der Siliziumdioxydoberfläche (Schnittpunkt der Analysengeraden mit der zweiten stöchiometrischen Geraden).

In Anbetracht der Unsicherheit, die durch die Lage der Geraden selbst, wie auch durch die Annahme eines weiteren geradlinigen Verlaufs in ihrem extrapolierten Abschnitt gegeben ist, ist die Übereinstimmung der gefundenen Werte für die Menge des an der SiO_2-Oberfläche gebundenen Wassers (nach den Messungen mit Methanol 5,4 μMol/m^2, Äthanol 4,7 μMol/m^2, *n*-Propanol 4,9 μMol/m^2 und *n*-Butanol 4,2 μMol/m^2) mit dem in einer früheren Arbeit (2) aus direktem thermischen Abbau erhaltenen Wert von 5,6 μMol/m^2 als genügend zu bezeichnen, um als Bestätigung der dort entwickelten Vorstellungen zu dienen.

Die sich ergebenden Werte für die Oberflächenkonzentration der Silanolgruppen (nach den Messungen mit Methanol 6,7 μMol/m^2, Äthanol 6,3 μMol/m^2, *n*-Propanol 5,7 μMol/m^2 und *n*-Butanol 5,5 μMol/m^2) befinden sich unter Berücksichtigung der mäßigen Genauigkeit der graphischen Bestimmungsmethode ebenfalls in befriedigender Übereinstimmung mit früheren Messungen (2).

Bei der Herstellung der Präparate erfreuten wir uns der ausgezeichneten Mitarbeit von Herrn *Ernst Bohn*, der auch die BET-Oberflächenmessungen durchführte. Der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum, und der Montan-Union, Luxemburg, danken wir für finanzielle Unterstützungen.

Zusammenfassung

Der Einfluß des Wassers auf die Chemisorption von Alkoholen an der Oberfläche von amorphem porenfreien Siliziumdioxyd wurde bei 250°C durch Meßreihen mit Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol untersucht. Die gleichzeitigen durch die Versuchsführung bedingten Änderungen der spezifischen Oberfläche des Adsorbens wurden berücksichtigt. Es ergab sich, daß schon bei geringen Wasseranteilen eine erhebliche Verminderung der erzielbaren Oberflächenveresterung eintritt. Für diesen Befund und die Beobachtung, daß hochbelegte Präparate bei Zimmertemperatur eine relativ gute Hydrolysebeständigkeit aufweisen, wird eine theoretische Deutung gegeben, die ebenso wie eine besondere graphische Auswertung der Messungen mit früher entwickelten Vorstellungen über die adsorptive und chemische Beschaffenheit der Siliziumdioxyd-Oberfläche (2) übereinstimmt.

Schrifttum

1) *Stöber, W., G. Bauer* und *K. Thomas*, Liebigs Ann. Chem. **604**, 104 (1957).
2) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).
3) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **149**, 39 (1956).
4) *Correns, C. W.*, Chemie d. Erde **13**, 92 (1940).

Aus dem Institut „Rudjer Bošković", Zagreb (Jugoslawien)
Radiochemische Abteilung und Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Physikalisch-chemisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät, Zagreb (Jugoslawien)

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Silberjodidfällung

Von M. Mirnik, P. Strohal, M. Wrischer und B. Težak

Mit 14 Abbildungen in 50 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 14. August 1958)

Einleitung

Bei den Untersuchungen der Fällungserscheinungen der Silberhalogenide (1) nach der Lichtstreuungsmethode wurde festgestellt, daß bei konstanter Temperatur auch in den möglichst einfachsten Systemen bei verschiedenen Fällungsbedingungen verschiedene Fällungsprozesse auftreten, welche durch verschiedene Zeit-Intensitäts-Kurven dargestellt werden können. Durch die angewendete Meßtechnik konnten zwar verschiedene Prozesse gut untereinander unterschieden und in den meisten Fällen auch ungefähre Angaben über die Teilchengröße angegeben werden, ohne aber eine einwandfreie Vorstellung über die wirkliche Natur des Fällungsprozesses erhalten zu können.

Zur weiteren Klärung der Frage wurde eine Reihe planmäßiger Silberjodidfällungen einer elektronenmikroskopischen Untersuchung unterzogen.

Silberjodid als Fällungssystem

Die wichtigsten Veränderlichen, welche bei den einfachsten Silberjodidfällungen die Fällungsbedingungen bestimmen, sind folgende:

1. Die Konzentration des fällenden Silberjodids.
2. Der Konzentrationsüberschuß des Jodid- bzw. Silberions, d. h. der p_J- bzw. p_{Ag}-Wert.
3. Die Valenz und die Konzentration der anwesenden neutralen Elektrolyte (die Temperatur und die Zusammensetzung der Mutterlauge waren konstant).

Um den Einfluß dieser Veränderlichen reproduzierbar machen zu können, müssen die Fällungen auf solche Weise durchgeführt werden, daß der Einfluß der undefinierbaren Bedingungen während des Zusammentreffens der Fällungskomponenten auf den sich entwickelnden Fällungsprozeß möglichst klein bleibt.

Dies kann entweder durch ein schnelles Mischen der Fällungskomponenten niederer Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4} M) oder durch einen zeitregulierten Zusatz einer Fällungskomponente zu der anderen erreicht werden. Im letzten Fall sollen sich die Werte der Aktivitäten von den stabilitätsbestimmenden zu den koagulationsbestimmenden (d. h. von solchen, bei denen sich die Fällungsprozesse langsam entwickeln, zu solchen, bei denen dieselben schneller verlaufen), praktisch kontinuierlich ändern. Je höher die Konzentration des fällenden Silberjodids ist, desto schwerer kann man die Fällungen reproduzieren und die Fällungsprozesse voneinander unterscheiden.

Bei systematischen Änderungen einer von den Veränderlichen unter Konstanterhaltung aller übrigen werden Prozesse eingeleitet, welche durch verschiedene Zeit-Tyndallogramme gekennzeichnet werden. In der Regel sind das Kurven, die zu verschiedenen Zeitpunkten mit verschiedenen Neigungen aufsteigen, bis ein Maximum erreicht wird, welches die beginnende Sedimentation anzeigt. Der Einfluß einer solchen Veränderlichen kann am besten durch ein Tyndallogramm, d. h. durch die Kurve „Tyndallwert-Veränderliche", für eine bestimmte, rationell gewählte Zeit dargestellt werden. Die optimale Zeit erkennt man durch den größtmöglichsten gleichzeitigen Unterschied zwischen den tyndallometrischen Werten verschiedener Prozesse. Der Einfluß der p_J- bzw. p_{Ag}-Werte auf die Fällungsprozesse, der sich bei einer gegebenen Silberjodidkonzentration (2.10^{-4} M) und bei einer gegebenen (äquivalenten) Natriumnitratkonzentration ergibt, wird halbschematisch durch die Abb. 13 dargestellt.

Hier werden folgende Prozesse durch Maxima und Minima zu verschiedenen Zeiten an den Lichtstreuungsintensitätskurven (Aktivitätstyndallogrammen) unterschieden:

1. Komplexlöslichkeit.
2. Die Koagulation mit den Gegenionen des potentialbestimmenden Elektrolyten.
3. Die isoelektrische Koagulation.
4. Das Maximum bei $p_J = 2$.
5. Das Maximum bei $p_J = 8$.
6. Die Minima bei $p_J = 5$ und $p_{Ag} = 3.2$.

Im Gebiete der Komplexlöslichkeit wird das Silberjodid durch den Überschuß der J- bzw. Ag-Ionen gelöst.

Die Koagulation mit den Gegenionen des potentialbestimmenden Elektrolyten (Na^+ bzw. NO_3^-) wird eingeleitet, wenn die Konzentration des anwesenden Gegenions höher als sein Koagulationswert ist. Nach etwa 3 bis 5 Stunden werden die Teilchen genügend groß, um zu sedimentieren beginnen zu können. Sofort nach der Fällung steigt die Intensität des gestreuten Lichtes, wobei sich das positive bzw. negative Konzentrationsmaximum bildet. Der Koagulationswert ergibt sich durch den Schnittpunkt der Tangente auf dem steilen Teil der Kurve mit der Konzentrationsachse.

Die isoelektrische Koagulation entsteht zwischen der positiven und negativen Aktivitätsgrenze der Stabilität (p_{Ag} 4,5 und 6,2). Die Zeitkurven sind den Koagulationskurven mit den Gegenionen ähnlich und ergeben das isoelektrische Koagulationsmaximum (Abb. 7). Die Aktivitätsgrenzen werden analog den Koagulationswerten mittels der Tangentenschnittpunkte erhalten.

Wenn die Konzentration des anwesenden neutralen Elektrolyts kleiner als sein Koagulationswert ist, entwickeln sich im Gebiete zwischen dem Konzentrationsmaximum und dem isoelektrischen Maximum stabile Prozesse, die gewöhnlich als Rekristallisationen oder manchmal auch als langsame Koagulationen aufgefaßt werden. Im Silberjodidsystem kommen meistens langsame Prozesse vor, die innerhalb von etwa 1 bis 7 Tagen meßbare Änderungen der Intensität des gestreuten Lichtes hervorrufen. Nach 7 Tagen bleiben die Intensitäten entweder konstant oder sie beginnen abzufallen, falls die gebildeten Sedimente nicht durch Schütteln wieder dispergiert werden. Dadurch entstehen am 7. Tage im Aktivitätstyndallogramm Maxima, die als

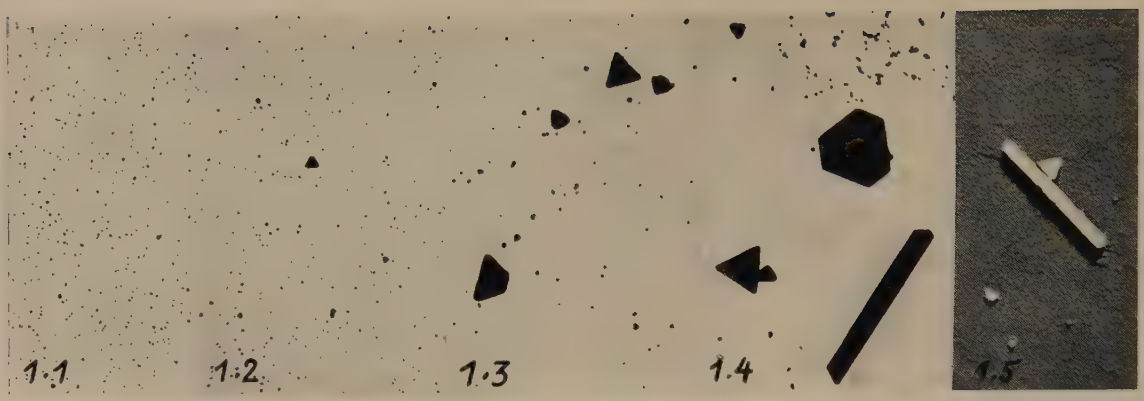


Abb. 1. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 2{,}5$

1.1. 10 min; 1.2. 100 min; 1.3. 1 Tag; 1.4. 9 Tage (Im rechten oberen Winkel der nach 17 Tagen nicht sedimentierte bläuliche Teil des Sols); 1.5. 16 Tage (Mit Palladium bedampft, reproduziertes Negativ)

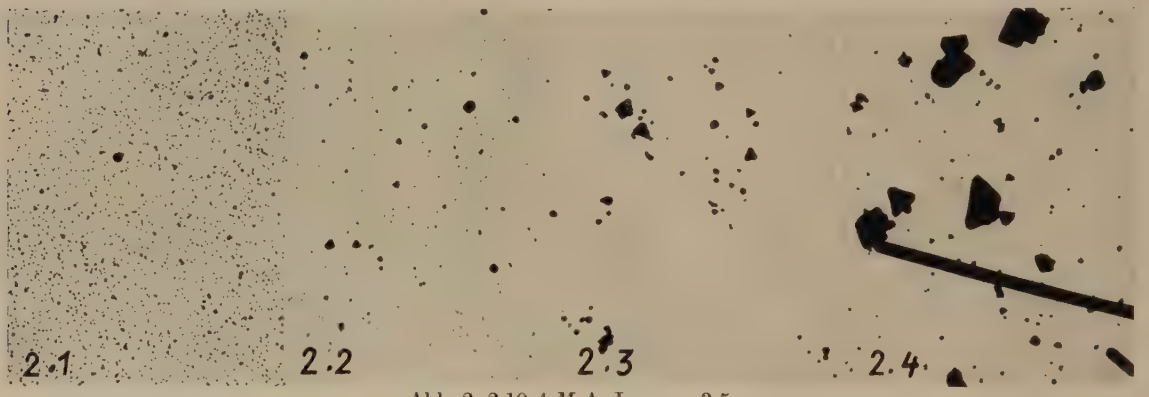


Abb. 2. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 3{,}5$

2.1. 100 min; 2.2. 1 Tag; 2.3. 5 Tage; 2.4. 9 Tage

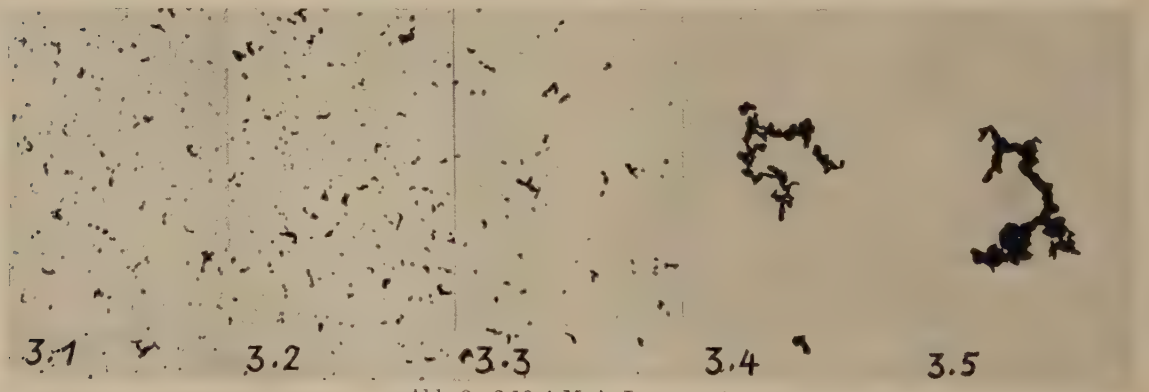


Abb. 3. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 7$

3.1. 100 min; 3.2. 1 Tag; 3.3. 3 Tage; 3.4. 7 Tage; 3.5. 12 Tage

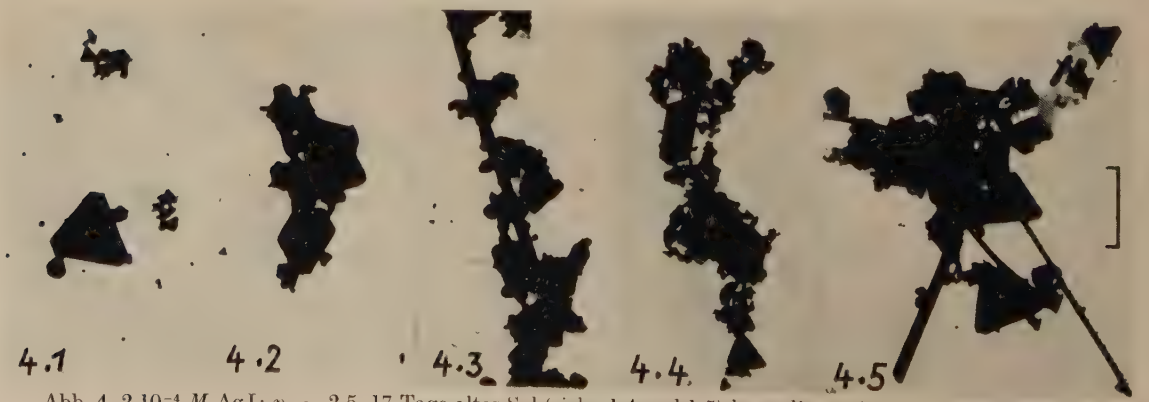


Abb. 4. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 2{,}5$, 17 Tage altes Sol (siehe 1.4 und 1.5) koaguliert mit $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M* $La(NO_3)_3$

4.1. 1 min; 4.2. 10 min; 4.3. 100 min; 4.4. 3 Std.

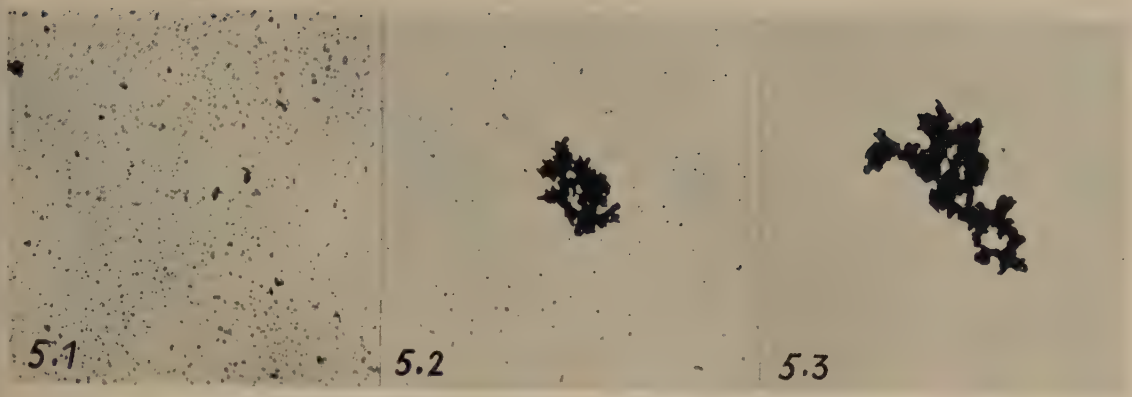


Abb. 5. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 2{,}5$; 0,27 *M* $NaNO_3$
5.1. 1 min; 5.2. 10 min; 5.3. 100 min

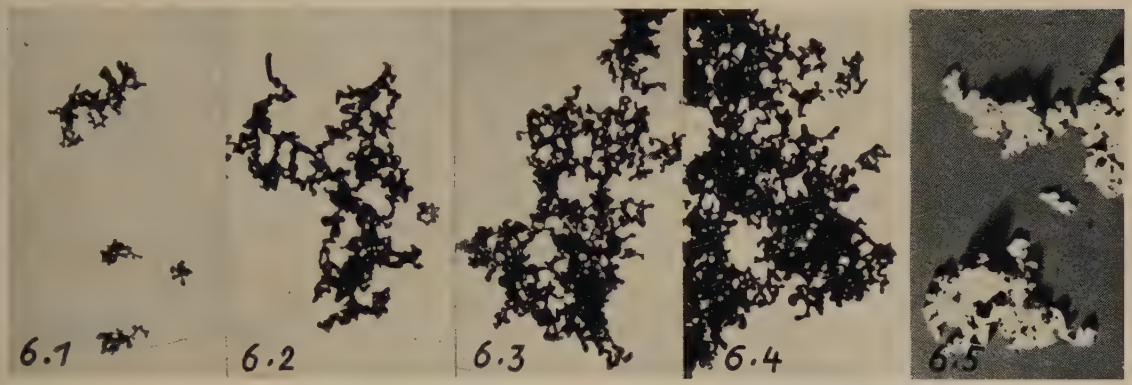


Abb. 6. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 2{,}5$; $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M* $Ba(NO_3)_2$
6.1. 1 min; 6.2. 10 min; 6.3. 100 min; 6.4. 3 Std. 6.5. 3 Stunden (mit Palladium bedampft, reproduziertes Negativ)

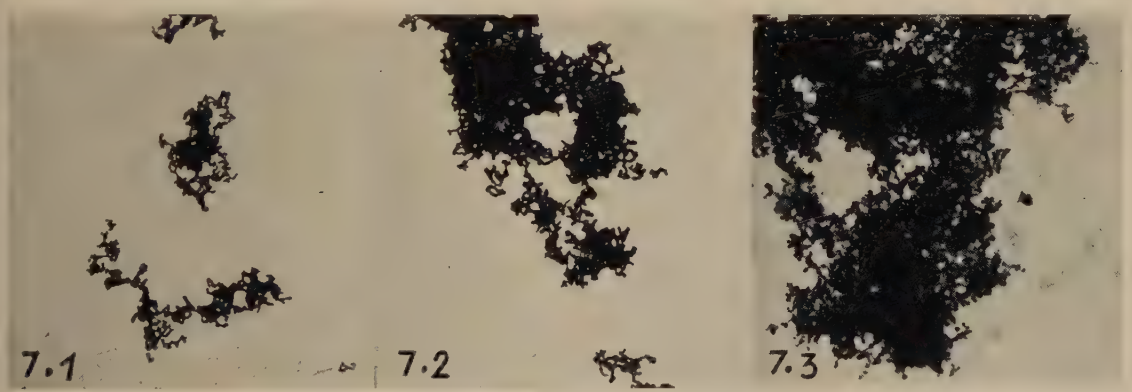


Abb. 7. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_J = 2{,}5$; $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M* $La(NO_3)_3$
7.1. 1 min; 7.2. 10 min; 7.3. 100 min

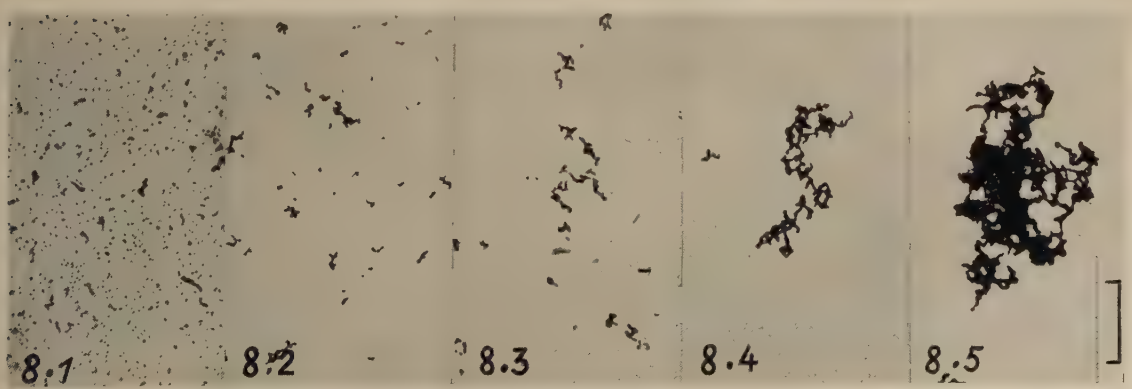


Abb. 8. 2.10^{-4} *M* AgJ, $p_J = 5$, nach 5 min $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M* $La(NO_3)_3$ zugegeben
8.1. vor der Zugabe von $La(NO_3)_2$; 8.2. 1 min nach der Zugabe; 8.3. 5 min; 8.4. 10 min; 8.5. 30 min

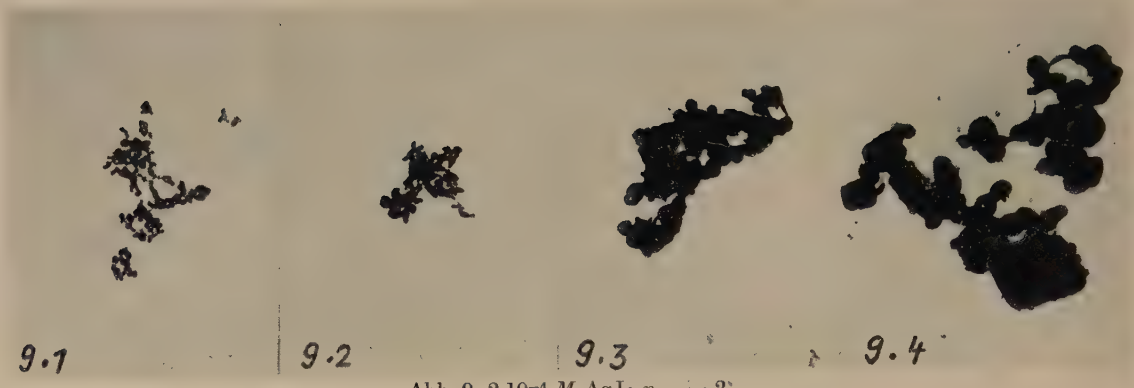


Abb. 9. 2.10^{-4} *M* AgJ; $p_{Ag} = 2$
9.1. 100 min; 9.2. 1 Tag; 9.3. 3 Tage; 9.4. 7 Tage

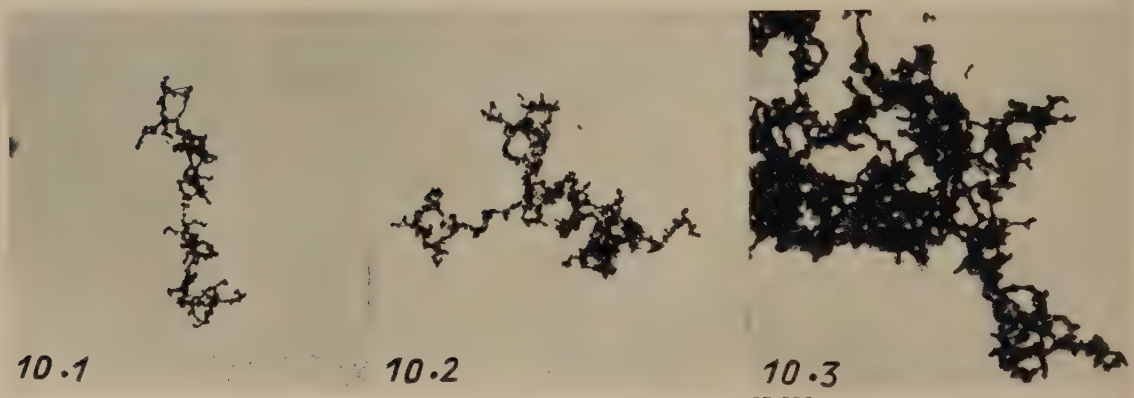


Abb. 10. AgJ 2.10^{-4} *M*; $p_{Ag} = 3{,}5$; 0,54 *N* $NaNO_3$
10.1. 1 min; 10.2. 10 min; 10.3. 100 min

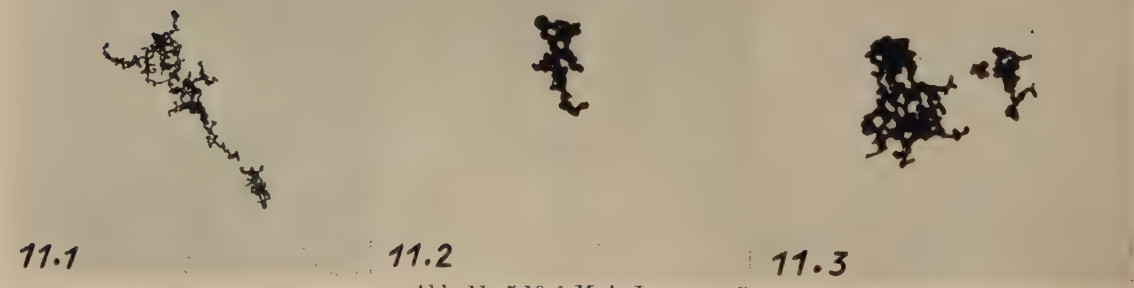


Abb. 11. 5.10^{-5} *M* AgJ; $p_{Ag} = 5$
11.1. 10 min; 11.2. 3 Tage; 11.3. 7 Tage

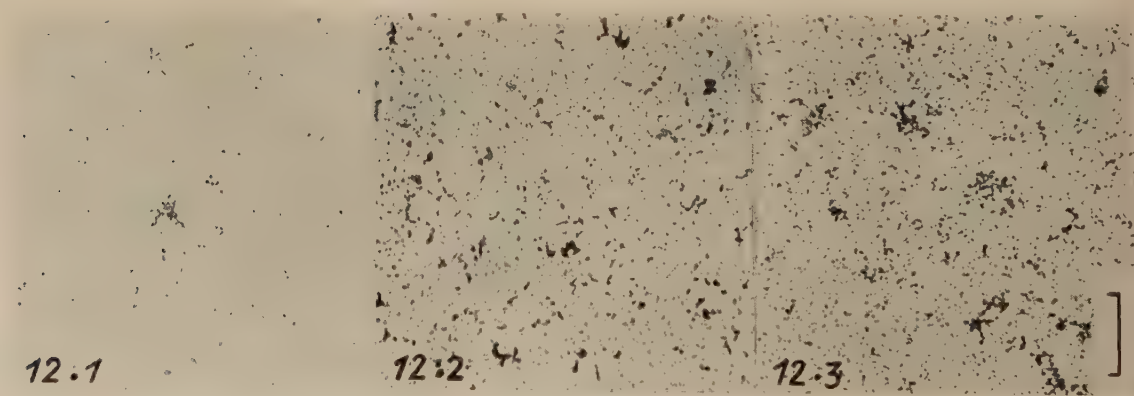


Abb. 12. $p_J = 5$
12.1. AgJ 2.10^{-3} *M*; 1 min; 12.2. AgJ 5.10^{-3} *M*, 10 min; 12.3. AgJ 1.10^{-2} *M*, 1 min

Maximum bei $p_J = 2$ (Abb. 1 und 2) und als Maximum bei $p_J = 8$ (Abb. 3)

bezeichnet werden und als „Alterungsprozesse" oder auch „Reifungen" aufgefaßt werden können.

Zwischen diesen zwei Maxima liegen Gebiete der maximalen Stabilität, die sich durch

Minima bei $p_J = 5$ und $p_{Ag} = 3{,}2$

kenntlich machen (Abb. 8, 10, 12).

In den engen Gebieten zwischen den typischen Koagulationsprozessen entstehen noch Prozesse, deren Zeittyndallogramme kontinuierlich mit der p_J (p_{Ag})-Änderung von dem Stabilitätstypus in den Koagulationstypus übergehen. In den Aktivitätstyndallogrammen ergeben sich Maxima in Zeitabschnitten, die länger als die Koagulations-, zeiten und kürzer als die Alterungszeiten sind. Sie werden als Übergangsprozesse bezeichnet (Abb. 9).

Wenn im stabilen Gebiete die Konzentration des koagulierenden Gegenions größer als sein Koagulationswert wird, dann wird die meistens diskutierte und theoretisch bearbeitete Elektrolytkoagulation eingeleitet (Abb. 4, 5, 6, 7, 8).

Die relative Lage der Gebiete der Koagulationen mit potentialbestimmenden sowie mit neutralen Elektrolyten und der isoelektrischen Koagulation im Koordinatensystem:

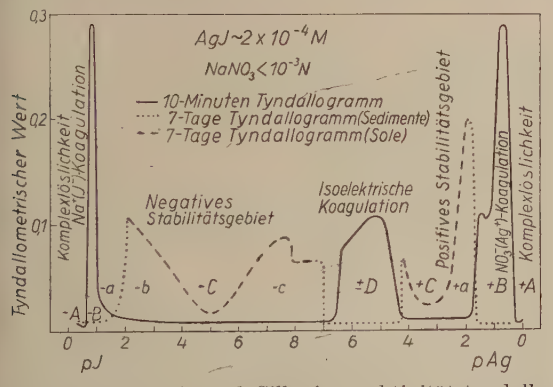


Abb. 13. Das Jod- und Silberionenaktivitätstyndallogramm des Jodsilberfällungssystems nach 10 Minuten und nach 7 Tagen stellt folgende Gebiete dar: (halbschematisch)

± A positive und negative Komplexlöslichkeiten
± B positive und negative Koagulation mit dem Gegenion des potentialbestimmenden Elektrolyten (NO_3^- und Na^+) (Konzentrationsmaximum)
± C positive und negative Stabilität
± D isoelektrische Koagulation
± a Übergangsprozeß von der positiven oder negativen Koagulation mit dem Gegenion des potentialbestimmenden Elektrolyten, zum positiven oder negativen Stabilitätsprozeß
— b das Maximum bei $p_J = 2$ und
— c das Maximum bei $p_J = 8$

„p_J (p_{Ag})/Logarithmus der Konzentration des neutralen Elektrolyten" wird durch die Abb. 14 halbschematisch dargestellt.

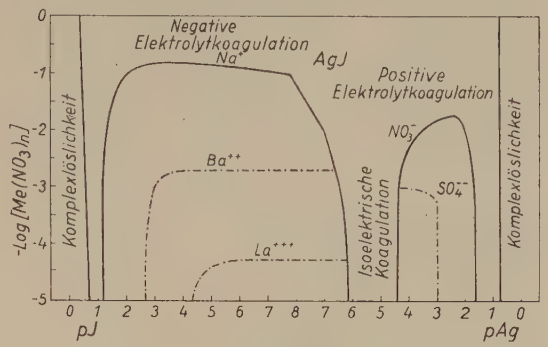


Abb. 14. Die Ebene „Logarithmus der Konzentration des neutralen Elektrolyten-Logarithmus der Aktivität der potentialbestimmenden Ionen (p_J, p_{Ag})" mit den eingezeichneten Gebieten der Komplexlöslichkeit, der positiven und negativen Elektrolytkoagulation mit Ionen verschiedene Valenzen und der isoelektrischen Koagulation (halbschematisch, 2.10^{-4} *M* AgJ)

In dieser Ebene wurden Punkte mit verschiedenen typischen Prozessen ausgesucht und die gebildeten Teilchen in bestimmten Zeiten ihrer charakteristischen Entwicklungsstadien im Elektronenmikroskop beobachtet und aufgenommen (Abb. 1–12).

Experimenteller Teil

Zubereitung der Fällungssysteme

Die Fällungssysteme (Abb. 1, 2, 4, 5, 6, 7 und 12) werden durch siebenmaliges Hin- und Hergießen von je 5,00 ml einer $AgNO_3$-Lösung und einer NaJ-Lösung zweimal höherer Konzentrationen als die angegebenen Salzkonzentrationen mit einem berechneten Überschuß der einen oder der anderen Fällungskomponente, der den gewünschten p_{Ag}- bzw. p_J-Wert ergibt, zubereitet.

Die Fällungssysteme der Abb. 9, 10 und 11 wurden in derselben Weise aber durch Mischen von je 100 ml der Lösungen zubereitet.

Das Fällungssystem der Abb. 3 wurde durch Mischen von je 1000 ml der Lösungen zubereitet und der p_J-Wert nachträglich mit einer paraffinierten Ag-AgJ-Elektrode (2) potentiometrisch bestimmt. (Größere Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung!) Das System der Abb. 8 wurde durch Mischen von 5,00 ml NaJ mit 4,00 ml $AgNO_3$-Lösung zubereitet und nach 5 Minuten noch 1,00 ml einer $La(NO_3)_2$ zugesetzt.

Die benutzten Stammlösungen wurden aus zweimal im Glas redestilliertem Wasser und analytisch reinen Chemikalien zubereitet. Die $AgNO_3$-Konzentration wurde durch Abwiegen und Auffüllen bestimmt, während die NaJ-Konzentration durch Titration mit einer $AgNO_3$-Lösung bestimmt wurde.

Die in den Legenden unter den Abbildungen angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die totale Endvolumina der Fällungssysteme. Die p_J- bzw. p_{Ag}-Werte sind negative Logarithmen der analytischen Überschußkonzentrationen der betreffenden Elektrolyte bzw. die potentiometrisch bestimmten Werte.

Die untersuchten AgJ-Systeme wurden auf Trägerfolien aus Mowital in der üblichen Weise aufgetragen und mit dem KM-4 Elektronenmikroskop der Firma Trüb, Täuber & Co untersucht. Die Aufnahmen erfolgten bei einer elektronenmikroskopischen Vergrößerung von ca. 10500 ×. Da die Silberhalogenide bekanntlich gegen Elektronenbestrahlung sehr empfindlich sind, wurden die Präparate bei stark abgeschwächter Elektronenbeleuchtung durchgemustert und die ausgewählten Stellen aufgenommen. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen konnte eine beginnende Verschmelzung der Teilchen während der Aufnahme bei einzelnen Präparaten nicht vollständig vermieden werden. Sehr große Aggregate konnten nicht untersucht werden, da sie infolge zu großer Teilchendichte im Elektronenmikroskop undurchstrahlbar sind.

Untersuchungsergebnisse

Das negative Stabilitätsgebiet

Die Abbildungen 1.1–1.5 und 2.1–2.4 stellen den Alterungsprozeß (Maximum bei $p_J = 2$) der Teilchen bei $p_J = 2{,}5$ und 3,5 dar. Durch die Lichtstreumessungen wurde festgestellt, daß in der Zeit von dem ersten bis zum siebenten Tag die tyndallometrischen Werte steigen und daß sich in dieser Zeit im Sol Teilchen bilden, welche größer als etwa 200 mμ sein müßten. Nach einigen Tagen sedimentiert ein großer Teil des AgJ, und es bildet sich ein scheinbar ölig-fließendes Sediment. Durch Schütteln entsteht wieder ein stabiles Sol, das mehrere Tage erfordert, um wieder zu sedimentieren. Über der sedimentierten Schicht wird ein sehr verdünntes, bläulich opaleszierendes Sol beobachtet, dessen Teilchen auch nach monatelangem Stehen nicht sedimentieren. (Abb. 1.4, rechts oben, stellt die Teilchen eines solchen Sols dar.)

In den ersten Stunden konnten tyndallometrisch sowie auch im Elektronenmikroskop keine Änderungen beobachtet werden. Tyndallometrisch wurde festgestellt, daß die Teilchen jedenfalls kleiner als etwa 30 bis 50 mμ im Durchmesser sein müssen. *Ottewill* (3) konnte in solchen Fällen elektronenmikroskopisch Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 0,6–1 mμ nachweisen. Daraus muß geschlossen werden, daß in den ersten Stadien der Alterung in den Solen noch eine große Anzahl kleiner Primärteilchen vorhanden sind, die aber in unseren Abbildungen nicht beobachtet werden konnten. Die kleinsten beobachteten Teilchen hatten einen Durchmesser von etwa 5 mμ. Es geht daraus hervor, daß sofort nach der Mischung der Fällungskomponenten sich Primärteilchen mit Durchmessern von etwa unter 5–10 mμ bilden. Zur Zeit kann über ihre kristallographische Modifikation und ihre Form nichts ausgesagt werden; es ist auch möglich, daß sie kubisch und deswegen auch unstabil sind. Die kleinen Primärteilchen werden nämlich während des Alterungsprozesses aufgelöst, und es bilden sich große hexagonale Kristalle verschiedener Formen, wie dreieckige und sechseckige Platten und Stäbe. Je kleiner der p_J-Wert, um so größer werden dieselben. Bei einem p_J-Wert von etwa 2,0 geht aber dieser Alterungsprozeß durch den Übergangs- in den Koagulationsprozeß (Konzentrationsmaximum) über. Bei $p_J = 5$ wird dieser Prozeß der Bildung großer hexagonaler Kristalle nicht mehr beobachtet, und auch nach wochenlangem Stehen konnten nur kleine Teilchen beobachtet werden, wie sie Abb. 1.1 oder 12.1–12.3 darstellen.

Es muß betont werden, daß die Zahl der anwesenden Primärteilchen durch die Dichte in den Abbildungen nicht treu wiedergegeben werden kann. Das geschieht erstens wegen der Unsichtbarkeit der kleinen Teilchen und zweitens wegen der zufallsmäßigen Verteilung der Teilchen auf der Folie.

Das Maximum bei $p_J = 8$

Tyndallometrisch beobachtet ist der Prozeß des Maximums bei $p_J = 8$ dem Prozeß bei $p_J = 2$ ähnlich und wurde ebenfalls als ein Rekristallisationsprozeß bezeichnet. Nach 7 oder mehreren Tagen bildet sich auch hier eine ölig-flüssige, gelbe und dünne sedimentäre Schicht und darüber ein bläulich opaleszierendes Sol, doch bleiben auch nach monatelangem Stehen die gebildeten Teilchen stabil. Die sedimentierende Schicht kann durch Schütteln wiederholt redispergiert und sedimentiert werden, so daß es zu keiner Agglomeration höherer Ordnung kommen kann. Ein solches Sol wurde während der Zeit von mehr als zwei Jahren beobachtet und blieb stabil. Es besteht die Möglichkeit, daß sich ein Gleichgewicht zwischen der Zahl (oder Menge) der großgewordenen sedimentierten Teilchen und den kleinen Teilchen einstellt oder daß sich eine maximale Gleichgewichtskonzentration der kleinen Teilchen in der Mutterlauge bildet.

Die Abb. 3.1 bis 3.5 zeigen aber, daß es sich in den ersten Phasen des tyndallometrisch festgestellten Teilchenwachstums um eine Koagulation, also um ein Zusammenkleben der kleinsten Teilchen handelt und daß es erst bei den koagulierten Teilchen zu einem Teilchenwachstum (innerer Rekristallisierung) kommt.

Der Unterschied zwischen den phänomenologisch ähnlichen Prozessen der Maxima bei $p_J = 2$ und $p_J = 8$ ergibt sich deutlich durch elektronenmikroskopische Beobachtungen: der erste ist eine Rekristallisation, während der zweite als eine Koagulation gedeutet werden muß.

Kationenkoagulation im negativen stabilen Gebiet

Abbildung 4 stellt die Koagulation eines bei $p_J = 2{,}5$ gebildeten und gealterten Sols dar, welche durch Zugabe einer $La(NO_3)_3$-Lösung hervorgerufen wurde. (Die Bildung dieses Sols ist in Abb. 4.1–4.5 dargestellt.) Durch weitere Agglomerationen der abgebildeten Aggregate entstehen die sichtbaren Flocken des koagulierten Niederschlages.

Abbildungen 5, 6 und 7 stellen Koagulationen dar, die durch die „in statu nascendi"-Technik herbeigerufen wurden, und zwar mit einwertigen ($NaNO_3$, Abb. 5), zweiwertigen [$Ba(NO_3)_2$, Abb. 6] und dreiwertigen [$La(NO_3)_3$, Abb. 7] Kationen. Die koagulierenden Elektrolyte werden nämlich den Fällungskomponenten vor dem Zusammenmischen zugegeben.

Schon in den ersten Minuten bilden sich Aggregate, die aus vielen Primärteilchen zusammengesetzt sind. (Eine Ausnahme bildet das System mit $NaNO_3$, in dem neben zahlreichen alleinbleibenden Primärteilchen nur vereinzelte kleine Aggregate auftreten.)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Negative!) zeigen, daß die Teilchen der Aggregate ursprünglich gegenseitig deutlich abgegrenzt sind. Die in den Abbildungen zum Vorschein kommende Vereinigung der Teilchen ist eine Folge von beginnenden Schmelzungsvorgängen (die trotz sehr herabgesetzter Elektronenbestrahlung nicht vollständig verhindert werden konnten), sowie vom kontrastreichen Kopieren, welches für die Reproduktion der Positive erwünscht ist. Beobachtungen im Ultramikroskop zeigen, daß die einzelnen Teilchenketten am Rande der Aggregate *Brown*sche Bewegungen mitmachen. Es scheint demnach, daß die Teilchen gegenseitig nicht starr, sondern durch eine Schicht des Dispersionsmittels verbunden sind.

Schulek und *Pungor* (4) glauben, daß sich die Teilchen nur an gewissen Stellen berühren. Jedenfalls handelt es sich hier während der Koagulation nicht um eine Bildung einheitlicher Aggregate, sondern noch immer um kolloide Systeme, in welchen die Mutterlauge eine homogene dispergierende Phase bildet, in der sich die Primärteilchen bis zu einem gewissen Abstand einander nähern. Wenn es zu einem unmittelbaren Kontakt zwischen den Teilchen in den Aggregaten kommt, so geschieht dies erst durch innere Rekristallisationsprozesse in den Aggregaten wie es die Abb. 5 zeigt.

Bei der Beurteilung der Berührungsstellen zwischen einzelnen Teilchen der Aggregate ist die Wirkung der großen Tiefenschärfe des Elektronenmikroskopes sowie die Möglichkeit von Schrumpfungen der Aggregate beim Trocknen an der Folie zu berücksichtigen. In größeren Zeitabschnitten könnten die Teilchen nicht beobachtet werden, da sie zu groß werden. Deswegen konnte nicht festgestellt werden, ob es in allen Fällen zu einer inneren Rekristallisation kommt.

Die Abbildungen 8.1–8.5 stellen die Koagulation eines Sols dar, die durch Zugabe des koagulierenden Elektrolyten [$La(NO_3)_3$] 5 Minuten nach dem Mischen der Fällungskomponenten hervorgerufen wurde. Hier können die ersten Phasen der Bildung der von wenigen Primärteilchen gebauten Agglomerate beobachtet werden, was bei der „in statu nascendi"-Technik nicht der Fall war, da die Koagulationsgeschwindigkeit in den ersten Minuten zu groß ist.

Anionenkoagulation im positiven Stabilitätsgebiet

Die Anionenkoagulation „in statu nascendi", die durch Zugabe von $NaNO_3$ zur $AgNO_3$-Lösung vor der Mischung der Fällungskomponenten bei $AgNO_3$-Überschuß herbeigerufen wurde, zeigt Abb. 10. Elektronenmikroskopisch konnte kein wesentlicher Unterschied von der negativen Kationenkoagulation festgestellt werden (Abb. 5, 6 und 7).

Übergangsprozeß von der positiven Stabilität zum positiven Konzentrationsmaximum

An den 10-Minuten p_{Ag}-Tyndallogrammen [Abb. 13, (5), Abb. 2] konnte deutlich ein Übergangsprozeß der Koagulation mit dem NO_3-Ion (Gegenion des potentialbestimmenden Elektrolyten) beobachtet werden. Die Abbildungen 9.1–9.4 zeigen, daß es sich hier in den frühen Stadien, bis etwa 100 Minuten, um eine Koagulation der kleinen Primärteilchen handelt. In den nächsten Stadien kommt es aber zu einer Auflösung der kleinsten Primärteilchen in den Agglomeraten mit einem gleichzeitigen Wachstum der größeren Teilchen und zu einer wiederholten Agglomeration der einfacheren Agglomerate in solche höherer Ordnung. Aus solchen Agglomeraten (Abb. 9.4) werden schließlich die sichtbaren Teilchen des Niederschlages – die Flocken – aufgebaut.

Isoelektrischer Koagulationsprozeß

Der isoelektrische Koagulationsprozeß entwickelt sich genügend langsam, erst bei einer AgJ-Konzentration von 5.10^{-5} M, so daß die Teilchen schon in ihren früheren Entwicklungsstadien beobachtet werden können. Abb. 11 zeigt, daß es sich in den ersten Minuten tatsächlich um eine Koagulation handelt, doch werden durch eine innere Rekristallisation die Teilchen, welche die Agglomerate bilden, mit der Zeit etwas größer. Dieser Prozeß kann in den ersten sieben Tagen gut beobachtet werden.

Der Einfluß der Solkonzentration

Um den Einfluß der Konzentration des fällenden Silberjodides zu illustrieren, wurden Systeme mit wachsendem Silberjodidgehalt und mit annähernd konstantem Überschuß von J-Ionen von etwa $p_J = 5$ zubereitet. Mit wachsendem AgJ-Gehalt wächst inzwischen auch der Gehalt an $NaNO_3$, und wir können in Konzentrationsbereichen über 10^{-2} M AgJ kaum stabile Systeme erhalten, die in reproduzierbaren Mengen flockulierte Teilchen enthalten würden. Es bildet sich auch ein stabiles Sediment, das durch Schütteln teilweise redispergiert wird. Große, schnell sedimentierende Teilchen konnten nicht beobachtet werden. Aus den Abbildungen12.1–12.3 ist zu schließen, daß sich in solchen stabilen Solen in hohen Konzentrationen sehr labile Aggregate der Primärteilchen bilden, doch bleibt die Größe der Primärteilchen im wesentlichen unverändert. In niederen Konzentrationen – insofern sie untersucht wurden – konnte kaum eine Änderung während der Alterung beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen werden die stabil bleibenden Teilchen etwas größer, und es entstehen auch Aggregate von über zehn, ja anscheinend schon fest zusammenhaftenden Primärteilchen. In Lösungen solcher Konzentrationen (10^{-2} M) können nach einigen Tagen in dem redispergierten Teil des Sols nur noch etwas größer gewordene Elementarteilchen und Aggregate, die etwa 2 bis 50 Teilchen enthalten, beobachtet werden.

Diskussion

Durch vorliegende Untersuchung konnte die wahre Natur einiger Fällungsprozesse des AgJ ermittelt werden. So wurde z. B. festgestellt, daß der Prozeß des Maximums bei $p_J = 2$ eine Rekristallisation darstellt, durch welche die Primärteilchen aufgelöst werden, währenddem große (bis etwa 700 mμ und größere) hexagonale Kristalle gebildet werden. Der phänomenologisch ähnliche Prozeß des Maximums bei $p_J = 8$ wurde inzwischen als eine Koagulation erkannt. Der Übergangsprozeß bei $p_{Ag} = 2$ wurde als eine Koagulation, der eine innere Rekristallisation folgt, erkannt.

Die Koagulationen der Primärteilchen an der negativen Seite sind reine Agglomerationen, wenn die Koagulation durch zwei- oder dreiwertige Ionen verursacht wird. Der Koagulation mit einwertigen Ionen folgt eine innere Rekristallisation, d. h. Vergröberung der Teilchen, die die Koagula bilden. Ähnlicherweise folgt eine innere Rekristallisation auch der isoelektrischen Koagulation.

Die Unterschiede in den Teilchenformen, die durch Kationen verschiedener Valenzen erhalten wurden (Abb. 5, 6, 7), dürfen nicht unbedingt dem direkten Valenzunterschied zugeschrieben werden. Ebenso wäre es möglich, daß sie auch durch verschiedene Ionenstärken der Mutterlaugen oder durch nichtkorrespondierende Konzentrationen bei verschiedenen Valenzen hervorgerufen wurden.

Jedenfalls könnten diese Unterschiede in der Teilchenform als Ursache der bekannten Unterschiede in den Niederschlagseigenschaften (Lichtstreuungsvermögen, Sedimentationsvolumen, Sedimentationsgeschwindigkeit u. a.) angenommen werden.

Die Frage der Form und der kristallographischen Modifikation der Primärteilchen mußte, wegen zu kleiner Dimensionen, unbeantwortet bleiben. *Berestnewa* und *Kargin* (6) folgerten auf Grund elektronenmikroskopischer Untersuchungen der Bildung verschiedener Kolloide, daß sich bei der Formation zuerst amorphe kolloide Teilchen bilden und daß sie erst durch Alterungsprozesse in kristallisierte Formen übergehen. Unsere Beobachtungen am Silberjodid sind nicht im Widerspruch mit dieser Feststellung. Zu ähnlichen Folgerungen kamen auch *Shechter, Roginskiy* und *Sacharova* (6) sowie *Harmsen, van Schooten* und *Overbeek* (6). Die Möglichkeit der Verschmelzung der Teilchen durch den Elektronenstrahl soll aber hier nicht außer acht gelassen werden.

Es ist bekannt (7), daß sich im Überschuß der J-Ionen das hexagonale und im Überschusse von Ag-Jonen das kubische Silberjodid vorzugsweise bildet. Da die Primärteilchen in vorliegender Untersuchung sehr klein waren, konnte nichts über ihre Form und Modifikation ausgesagt werden. Es konnte auch nicht die Frage der Modifikation der Teilchen in den positiven und in den negativen Koagulaten beantwortet werden, mit Ausnahme der negativen Koagulate der gealterten Teilchen (Abb. 4), wo sich während der Koagulation die hexagonalen Teilchen anscheinend nicht ändern.

Aus der Abb. 9.4 kann nicht geschlossen werden, ob die innere Rekristallisation des positiven Übergangsprozesses die kubische Modifikation ergibt oder nicht. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß hier kubische Teilchen während der Alterung entstehen.

Die Abbildung der Teilchen, die in den verschiedenen Prozessen entstehen, ergeben einen Hinweis auf die Schwierigkeiten, die man antrifft, wenn eine quantitative Theorie der Kinetik dieser Prozesse aufgestellt werden soll. Der Alterungsprozeß kann offenbar nicht als eine Koagulation behandelt werden. Das Teilchenwachstum während der Alterung kann sicher nicht nur von einer Größe, etwa von dem Teilchenradius, abhängig sein. Dazu würden wenigstens zwei Arten von Parametern notwendig sein: sowohl die Parameter, welche die Menge und die Größe der Primärteilchen darstellen, als auch die Parameter, welche die Menge und die Größe der großen rekristallisierten Teilchen wiedergeben.

In den Theorien der Koagulation wird der Radius der koagulierenden Teilchen als eine fundamentale Größe angesehen. Durch die vorliegende Untersuchung wurde gezeigt, daß der Primärteilchenradius dabei nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Primärteilchen der Größenordnung von 1.0 mμ bis 30 mμ als auch gealterte Teilchen (Abb. 4) bis über 700 mμ koagulieren unter denselben Bedingungen.

Die Zahl der Primärteilchen, aus denen ein Aggregat aufgebaut ist, schwanken innerhalb weiter Grenzen. Die in den Abbildungen dargestellten Teilchen sind ausgesuchte Exemplare und können nicht als Durchschnittswerte angenommen werden. Demzufolge kann auch für die Theorie der Koagulation ein Parameter mit einer Größe der Aggregate (z. B. durch die Zahl der Primärteilchen im Aggregate) nicht angegeben werden, da die Zahl der Primärteilchen in den Koagulaten statistisch innerhalb weiter Grenzen schwankt.

Der Teilchenradius der koagulierten Aggregate ist auch nicht eine Größe, durch welche die Kinetik der Koagulation mathematisch gut behandelt werden könnte. An Stelle dieser Größe, die bis jetzt gewöhnlich bei der theoretischen Behandlung benützt wurde, möchten wir die Konzentration der Primärteilchen vorschlagen. Offensichtlich fällt diese Konzentration von einem gegebenen Anfangswert bis zu dem Werte null des vollständig koagulierten Systems. Im Falle aber, daß das koagulierende Sol nicht Primärteilchen, sondern größere rekristallisierte Teilchen (Dialyse, Repeptisation) enthält, wird eine mathematische Behandlung der Kinetik noch schwieriger oder gar unmöglich. Abb. 4.1–4.5 beweisen dies mit der Zahl und Form der Teilchen in den Koagulaten zu verschiedenen Zeiten.

Manche Forscher glaubten, durch besondere Bereitung ein Sol erhalten zu haben, welches beim Studium der Koagulationseffekte frei von störenden Einflüssen, wie Rekristallisationen oder Polydispersität und Unregelmäßigkeit der Formen, war. Zu diesem Zwecke bereiteten einige Autoren (8) die negativen, dialysierten, repeptisierten und elektrodekantierten AgJ-Sole. Da hier bei der Zubereitung der Überschuß der J-Ionen immer erheblich war und nur allmählich durch die Dialyse kleiner wurde, kann angenommen werden, daß sich die Teilchen

während ihrer Entstehungszeit in einem Medium mit p_J 2 bis 5 befanden. Dadurch mußten hexagonale Teilchen entstehen. Durch die Dekantation wurden sicher die Primärteilchen und die kleinen gealterten Teilchen entfernt, doch die zurückgebliebenen Teilchen müßten etwa die Form derjenigen der Abb. 1.4 und 1.5 haben. Diese Sole waren also auch nicht aus Teilchen zusammengestellt, welche eine einfache mathematische Behandlung der Koagulationsprozesse ermöglichten. Jedoch wurden zumindestens die Primärteilchen eliminiert. Daß durch Dialyse die Teilchen des Bromsilbers nicht monodispers werden, zeigt inzwischen die elektronenmikroskopische Abbildung [(9) Abb. 9] der Arbeit *Kolthoffs* und *Bowers* (9).

Die Silberjodidfällungen wurden elektronenmikroskopisch wenig untersucht. Die „Wandwirkung", die *Schulek*, *Pungor* und *Guba* (10) beschrieben haben, konnte von uns nicht beobachtet werden. Eine Abbildung des AgJ-Koagulums wurde in der Arbeit *Schuleks* und *Pungors* (4) ohne nähere Angaben über die Fällungsbedingungen veröffentlicht. Das Koagulum ist ähnlich denjenigen der Abb. 10.3 oder 6.2–6.4 dieser Arbeit.

Amman-Brass (11) studierte die „physikalische" Reifung von photographischen Bromsilberemulsionen mittels Lichtstreuungsmessungen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Diese Reifung geht vor sich im Gebiete der p_{Br}-Werte zwischen 3 und 1, und es ist leicht ersichtlich, daß es sich hier um einen analogen Prozeß des Maximums bei $p_J = 2$ im AgJ-System handelt. Daraus kann geschlossen werden, daß die „physikalische" Reifung, welche die Basis für die Bildung der Teilchen der photographischen Emulsion bildet, eine Rekristallisation ist, welche unter analogen Bedingungen auch im AgJ-System vor sich gehen kann. Ein solches Wachstum von größeren Teilchen unter gleichzeitigem Verschwinden der kleineren wird in der Literatur gelegentlich auch als „*Wo. Ostwald*sche Reifung" bezeichnet.

Die Abbildung der Teilchen eines verdünnten stabilen negativen Silberjodidsols, die *Ottewill* (3) veröffentlichte, ist interessant, da sie die Existenz der Teilchen der Größenordnung von 0,6 bis 1 mμ beweist.

Kolthoff und *Bowers* (9) erhielten ähnliche Abbildungen für die frischen und gealteten (dialysierten) stabilen negativen Bromsilbersole wie wir für Jodsilbersole. Auch hier wurde gezeigt, daß die Alterung durch Verschwinden der kleinen und durch Wachstum der größeren Teilchen vor sich geht. Die Teilchen, welche Bausteine der Koagula bilden, sind inzwischen viel größer (300 mμ) als die nichtkoagulierten Primärteilchen (2 bis 200 mμ). Wahrscheinlich wurden Gruppen der Primärteilchen in den Koagula durch den Elektronenstrahl verschmolzen, und erst solche, anscheinend ein Teilchen bildende verschmolzene Agglomerate ergeben Agglomerate höherer Ordnung. Wenn das nicht der Fall wäre, dann wäre es auch möglich, daß in den ersten Sekunden des Koagulationsprozesses des AgBr die Primärteilchen in größere Teilchen rekristallisieren und nachher koagulieren. So deuten auch diese Autoren den beobachteten Koagulationsprozeß.

Rutgers und *Nagels* (12) veröffentlichten zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen eines elektrodialysierten, dekantierten und dialysierten Soles. Das Alter des Soles wurde nicht angegeben. Die Abbildungen zeigen, daß das Sol Teilchen enthält, die etwa einen Durchmesser von 60 mμ haben. Offensichtlich war das Alter der Teilchen nicht hoch genug, oder der Überschuß des J^- wurde durch Dialyse zu schnell herabgesetzt, so daß sich nicht die großen hexagonalen Kristalle bilden konnten.

Horne und *Ottewill* (13) veröffentlichten weitere elektronenmikroskopische Abbildungen von negativen stabilen dialysierten Jodsilbersolen als auch von Solen mit einem $p_J = 3{,}5$ Wert mit teilweise rekristallisierten Teilchen. Große (ca. 100 mμ) hexagonale Teilchen wurden inzwischen durch Verdünnung einer Lösung des Jodsilbers im Überschuß von Jodkalium erhalten. Die gewonnenen Resultate stimmen im wesentlichen mit unseren überein. In der Arbeit wurde auch die Elektronenstrahlwirkung auf die Jodsilberteilchen systematisch untersucht.

Herrn Dr. *Z. Devidé*, Leiter des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie des Institutes „Rudjer Bošković", danken die Autoren für die Aufsicht und Führung der elektronenmikroskopischen Arbeiten sowie für eine kritische Diskussion der Arbeit.

Zusammenfassung

Mit Hilfe des Elektronenmikroskopes wurde die Natur verschiedener Fällungsprozesse des AgJ studiert, und es wurde festgestellt, daß das Maximum bei p_J 2 ein Rekristallisationsprozeß ist, bei dem aus kleinen Primärteilchen (1–30 mμ) etwa 100 bis 700 mμ große hexagonale Kristalle entstehen. Bei p_J 8 ist der Prozeß eine Koagulation, der eine innere Rekristallisation folgt,

doch bleiben hierbei die Aggregate kleiner als etwa 500 mμ und bilden ein stabiles Sol. Der Übergangsprozeß bei p_{Ag^2}, die isoelektrische Koagulation, sowie auch die Koagulation mit $NaNO_3$ auf der negativen Seite stellen Koagulationen dar, denen innere Rekristallisationen folgen. Die Koagulationen mit zwei- und dreiwertigen Kationen stellen reine Aggregationsprozesse der Primärteilchen dar.

Die gewonnenen Resultate wurden mit vorhandenen veröffentlichten elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Silberhalogeniden verglichen und die Ergebnisse auf Grund der Theorien der Stabilität diskutiert.

Schrifttum

1) *Mirnik, M.* und *B. Težak*, Arhiv kem. **21**, 109 (1949); **23**, 44 (1951); *B. Težak* and cow., J. phys. Chem. **57**, 301 (1953); Trans. Faraday Soc. **50**, 65 (1954); *M. Mirnik*, Disc. Faraday Soc. **18**, 224 (1954); *M. Mirnik, F. Flajšman, K. F. Schulz* and *B. Težak*, J. phys. Chem. **60**, 1473 (1956).

2) *Mirnik, M.* und *B. Težak*, Arhiv kem. **23**, 1 (1951).

3) *Ottewill. R. H.* und *R. H. Horne*, Kolloid-Z. **149**, 122 (1956).

4) *Schulek, E.* und *E. Pungor*, Anal. Chim. Acta **7**, 243 (1952).

5) *Mirnik, M.* und *B. Težak*, Arhiv kem. **23**, 59 (1951).

6) *Berestneva, Z. Ya.* i *V. A. Kargin*, Uspekhi khim. **24**, 249 (1955); *A. Shechter, S. Roginskiy* and *S. Sacharova*, Acta Physicochim. U.R.S.S. **21**, 849 (1946) durch C. A. **41**, 6461; *G. J. Harmšen, J. van Schooten, J. Th. G. Overbeek*, J. Colloid Sci. **8**, 64 (1953).

7) *Cohen, E.* und *W. J. van Dobbenburgh*, Z. physik. Chem. (A) **137**, (1928) 289; *E. J. W. Verwey* und *H. R. Kruyt*, Z. physik. Chem. A **167**, 149 (1933); *R. Bloch* und *H. Möller*, Z. physik. Chem. A **152**, 245 (1931); *N. H. Kolkmeijer* und *J. W. A. van Hengel*, Z. Kristall. A **88**, 317 (1934).

8) *Troelstra, J. A.* und *H. R. Kruyt*, Kolloid-Beih. **54**, 226 (1934); *E. J. W. Verwey* und *H. R. Kruyt*, Z. physik. Chem. A **167**, 137 (1933); *H. De Bruyn* und *J. Th. G. Overbeek*, Kolloid-Z. **84**, 186 (1938); *H. R. Kruyt* and *H. A. M. Klompé*, Kolloid-Beih. **54**, 484 (1943).

9) *Kolthoff, I. M.* and *R. C. Bowers*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1503, 1510 (1953).

10) *Schulek, E., E. Pungor* und *F. Guba*, Anal. Chim. Acta **8**, 261 (1953).

11) *Ammann-Brass, H.*, Sc. & Industr. phot. **23** A, 161 (1951); Chimia, **10**, 173 (1956).

12) *Rutgers, A. J.* and *P. Nagels*, J. Colloid Sci. **13**, 140 (1958).

13) *Horne, R. W.* and *R. H. Ottewill*, J. Phot. Sci. **6**, 39 (1958).

From the Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh (India)

Studies on the Slow Coagulation of Arsenic Sulphide Sol

Part 1. Variation in the Extinction Coefficient on the Addition of Electrolytes

By Wahid U. Malik and Mohamad Ali

With 1 figure in 3 details and 1 table

(Received September 8, 1958)

Studies on the coagulation of the hydrophobic sols using extinction coefficient as a measure of the state of agglomeration have been carried out in recent years by *Troelstra* (1). The present work deals with the our investigations on the variation in extinction coefficient with the time of coagulation using different electrolytes.

Experimental

Arsenic sulphide sol was prepared by the usual method and its strength determined by coagulating a known volume of sol with hydrochloric acid, filtering through sintered glass crucible and weighing it as As_2S_3 after drying in an oven at 100°C. The solution of the coagulating electrolytes viz. KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$, $Th(NO)_3$ of strength $\frac{M}{5}$, $\frac{M}{200}$, and $\frac{M}{2000}$ and $\frac{M}{5000}$ respectively, were prepared by dissolving A. R. samples in conductivity water.

In order to carry out the light absorption experiment, the concentration of the coagulating electrolytes required for coagulating the sol within a certain time ($^1/_2$ hour to one hour) were first determined. This was done by adding varying amounts of the electrolytes to 10 cc of the sol and making the total volume 20 cc by adding doubly distilled water. The volume of the sol plus electrolyte so determined was then taken in the cell and inserted in the cuvette of *Lange*'s photoelectric colorimeter model IV. The changes in the light absorption with time during slow coagulation was measured by noting the deflection in the galvanometer. These measurements were carried out using a dilute (0.8514 gm/lit) as well as concentrated (1.5214 gm/lit) sol. A few results are tabulated in the following table and curves obtained by plotting deflection against time are given fig. 1.

Discussion

The changes in the extinction coefficient for arsenic sulphide sol on the addition of different cations during the process of slow coagulation show that the extinction coefficient increases with time. On plotting the deflections in the galvanometer against time, curves parabolic in nature are obtained for the electrolytes used (Fig. 1).

Assuming that the intensity of absorbed light *Ia* is a measure of the extinction coefficient and applying the *Lambert Beer* law, the intensity of absorbed light can be

Table 1

Curve No.	Conc. of As_2S_3 sol. gm/lit.	Total volume	Approx. time of coagulation
1.	0.8514	10 cc sol + 8.2 cc $\frac{M}{5}$ KCl + 1.8 cc H_2O = 20 cc	50
2.	0.8514	10 cc sol + 0.9 cc $\frac{M}{200}$ $BaCl_2$ + 9.1 cc H_2O = 20 cc	40
3.	0.8514	10 cc sol + 1.7 cc $\frac{M}{2000}$ $AlCl_3$ + 8.3 cc H_2O = 20 cc	28
4.	0.8514	10 cc sol + 7 cc $\frac{M}{5000}$ $Th(NO_3)$ + 3 cc H_2O = 20 cc	35
5.	1.5214	10 cc sol + 8 cc $\frac{M}{5}$ KCl + 2 cc H_2O = 20 cc	38
6.	1.5214	10 cc sol + 0.7 cc $\frac{M}{200}$ $BaCl_2$ + 9.3 cc H_2O = 20 cc	45
7.	1.5214	10 cc sol + 1.5 cc $\frac{M}{2000}$ $AlCl_3$ + 8.5 cc H_2O = 20 cc	35
8.	1.5214	10 cc sol + 7.5 cc $\frac{M}{5000}$ $Th(NO_3)$ + 2.5 H_2O = 20 cc	30

given as

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 (1 - e^{-KN}),$$

where I_0 and I_t are the intensities of the transmitted and incident light, and N is the number of particles, K being a constant. If θ is the deflection in the galvanometer and h the proportionality constant, the equation may be written as

$$\theta = \frac{I_0}{h} (1 - e^{-KN}). \qquad [1]$$

Parabolic curves obtained can be expressed by the general equation

$$\theta = a\, t^b, \qquad [2]$$

where a and b are constants.

Eliminating θ from [1] and [2] and rearranging, we obtain

$$e^{KN} = \frac{1}{\left(1 - \frac{a\,h}{I_0} t^b\right) \cdot I_0}. \qquad [3]$$

Since N is large

$$a\, t^b = \frac{I_0}{h} \cdot KN$$

$$N = \frac{h}{KI_0}\, a\, t^b. \qquad [4]$$

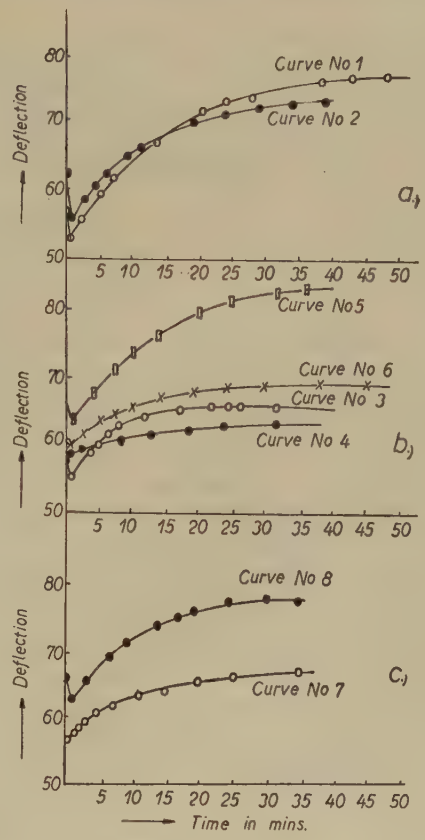


Fig. 1. Vide Text

This equation [4] confirms our results that the extinction coefficient of the sol increases with time during slow coagulation. The colorimetric method can be successfully employed for studying the process.

Summary

The coagulation of arsenic sulphide sol in the slow region by the addition of mono-, bi-, tri-, and tetravalent cations has been studied using *Lange*'s colorimeter. Curves have been drawn between the deflections in the galvanometer (taken as a measure of extinction) and time for different electrolytes added. Parabolic curves have been obtained for dilute sols and the results interpreted.

Zusammenfassung

Die Koagulation von Arsen-Sulfid-Sol im langsamen Gebiet durch Zufügung von 1- bis 4-wertigen Kationen wurde mit dem *Lange*-Kolorimeter untersucht. Die Kurven aus den Ablesungen des Galvanometers als Maß der Extinktion und Zeit für verschiedene Elektrolyte sind gezeichnet. Diese parabolischen Kurven für verdünnte Sole lassen sich interpretieren.

References

1) *Troelstra*, Kolloid-Beih. **54**, 225 (1943).

From the Chemical Laboratories, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

Composition and Stability of Titanium Oxide Sol

By Rama Shanker Rai

With 1 figure and 1 table

(Received January 15, 1958)

Rai and *Ghosh* have shown that the positively charged sols of hydrous ferric oxide generate considerable amount of alkali and the negatively charged sol of hydrous stannic oxide generates acidity during the process of coagulation (1). It was also observed that a positively charged sol of stannic oxide develops alkalinity on the addition of neutral electrolytes (2). It was found by X-ray analysis that the sols of hydrous stannic oxide and titanic oxide consist of particles of SnO_2 and TiO_2, associated with indefinite molecules of water (3). Therefore, in this paper coagulation of both positively and negatively charged sols of hydrous titanic oxide was studied, because it was considered to resemble hydrous stannic oxide sols. Stannic oxide sol contains several polystannates (4). Therefore the composition of a sol of titania peptized by ammonia was also investigated to find out whether the colloidal micelle forms some titanates or not.

Experimental

Titanium tetrachloride was dropped slowly into water and a positively charged sol was obtained by continuous dialysis in cold water for a week at room temperature (5). This sample was called sol *A*. A white gelatinous precipitate of titanic oxide was obtained, which was washed with distilled water till free from chloride ions. This gel was peptized with a dilute solution of ammonia and was dialysed for several days in distilled water. This negatively charged sample was called *B*.

Total ammonia in sol *B* was estimated in a micro-*Kjeldahl* apparatus (4). Conductometric titrations of sol *B* were carried out with dilute solution of A. R. nitric acid by *L.* and *N. Kohlrausch*'s bridge connected with an audio-frequency oscillator of 1000 cycles per second. Equal volume of the sol *B* was taken each time and the total volume was kept constant by adding conductivity water. The results for these measurements are given in fig. 1.

10 ml. of the sol sample were taken each time and the total volume was made 20 ml. by the addition of doubly distilled water and electrolyte. The p_H of the mixture was measured by a battery operated *Cambridge* p_H meter in conjunction with a glass electrode supplied by the manufacturers. The results for such measurements are given in table 1.

8 ml KCl and 6.5 ml. K_2SO_4 coagulates sol *A*. Coagulation takes place by adding 6 ml. $(BaNO_3)_2$ to sol *B* and coagulation is not observed by KNO_3 even after adding 10 ml. solution to 0 ml. of the sol *B* in one hour. Amount of ammonia per litre by *Kjeldahl*'s method:

$$155 \text{ cc } \frac{N}{100} .$$

Amount of ammonia estimated by conductometric method = 160 cc $N/100$.

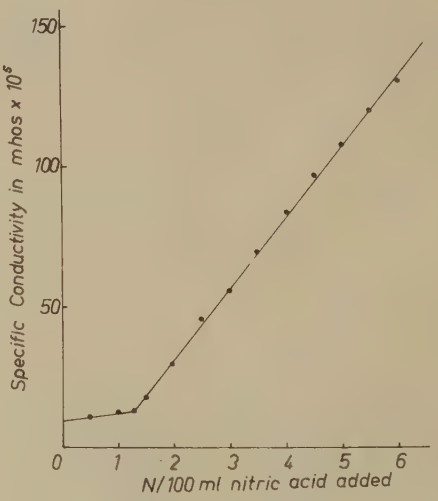


Fig. 1. Conductometric Titration of Sol *B*.

Table 1

Electrolyte added in ml.	p_H with sol *A* (positively charged) M 12.5 KCl	M/500 K_2SO_4	p_H with sol *B* (negatively charged) M/50 KNO_3	M/100 $Ba(NO_3)_2$
0	3.20	3.20	8.52	8.52
1	3.24	3.24	8.02	8.20
2	3.24	3.26	7.84	7.90
3	3.26	3.34	7.68	7.58
4	3.26	3.42	7.38	7.36
5	3.27	3.50	7.68	7.60
6	3.28	3.52	7.48	7.40
7	3.32	3.42	7.54	7.78
8	3.43	3.50	7.50	6.50
9	3.40	3.82	7.48	6.56
10	3.40	3.56	7.40	6.54

Discussion

The results presented in table 1 clearly show that a positively charged sol of hydrous titanium oxide develops alkalinity

on the stepwise addition of a solution of potassium chloride and potassium sulphate. These variations in the sol medium are more significant in the case of bivalent sulphate ion than for the monovalent chloride ion. The generation of alkali regularly increases up to the coagulation point, but an irregularity in the change of p_H is observed, when the sol is completely coagulated by these electrolytes.

The increase in the alkalinity of the hydrous titanium oxide sol may be explained by the scheme of coagulation already suggested (1). The sol consists of a layer of hydrogen ions around the particles of titania, which is balanced by the diffused layer of chloride ions. It is well known that the surface of the colloidal particles is not fully saturated by the stabilizing ions. Therefore during the course of charged neutralization some hydrogen ions are taken up by the surface of the colloidal particles. *Bhatia* and *Ghosh* also observed p_H-variations in this sol, but they overlooked the regularity and irregularity in the p_H-variations, which can be ascribed to the complex process of coagulation. The greater amount of alkali generation in the case of bivalent electrolytes is due to the greater adsorption of sulphate than chloride.

The negatively charged sol of hydrous titanium oxide develops considerable amount of acidity on the stepwise addition of a solution of potassium nitrate and barium nitrate. It is also clear that bivalent barium ion generates more acid than the monovalent potassium ion. It was further observed that the generation of the acid is not systematic and uniform. These results can be explained according to the mechanism suggested for the generation of acid in the case of hydrous stannic oxide sol (1). According to this suggestion some OH^- ions from the sol medium are adsorbed on the colloidal particle during the process of charge neutralization and coagulation. The greater amount of acid is generated due to the greater adsorption of barium ions than potassium ions.

The conductometric curve for the sol *B* given in figure 1 shows that the slope increases very rapidly after a certain amount of nitric acid has been added to the sol. It must be concluded, therefore that the curve shows a steep rise, when all the ammonia has been used up by nitric acid. The curve shows one break appearing after free ammonia has been neutralized, which is followed by sharp increase. It must be noted that amount of nitric acid required for complete neutralisation of ammonia is slightly greater than the amount of total ammonia estimated by *Kjeldahl*'s process. These results clearly show that the surface of the colloidal particles consist of OH^- ions and the ammonium ions are formed in the double layer finally becoming diffused in the solution. The curve shows no definite presence of ammonium titanate, but the formation of a colloidal complex.

My thanks are due to Professor Dr. *S. Ghosh*, Allahabad University, for helpful suggestions.

Summary

A positively charged sol of hydrous titanic oxide develops alkalinity on the stepwise addition of neutral electrolytes. The generation of alkali is regular up to the coagulation point, but an irregularity is observed after this point. More alkali is generated by a bivalent ion than the monovalent ones. On the contrary a negatively charged sol develops considerable amount of acid, when coagulated by potassium nitrate and barium nitrate. The acid generation is not systematic but increases and decreases during the course of charge neutralization. Greater amount of acid is generated by bivalent ions than monovalent ions. Conductometric titration of a negatively charged sol does not show the presence of definite ammonium titanate or high conducting sol particles, but it definitely shows the formation of a colloidal complex.

Zusammenfassung

Ein positiv geladenes Titanhydroxydsol entwickelt bei schrittweiser Zufügung von neutralen Elektrolyten Alkalinität. Die Erzeugung von Base ist normal bis zum Koagulationspunkt, doch nach diesem wird eine Unregelmäßigkeit beobachtet. Durch zweiwertige Ionen wird mehr Base erzeugt als durch einwertige. Im Gegensatz hierzu entwickelt ein negativ geladenes Sol bei Koagulation mit Kalium- und Barium-Nitrat beträchtliche Mengen an Säure. Die Säureerzeugung ist nicht systematisch, steigt und fällt jedoch während des Ablaufs der Ladungsneutralisation. Zweiwertige Ionen erzeugen mehr Säure als einwertige. Eine Leitfähigkeitstitration eines negativ geladenen Sols zeigt keine Anwesenheit von definiertem Ammoniumtitanat oder hochleitfähigen Solpartikeln, jedoch deutlich die Bildung kolloider Komplexe.

References

1) *Rai* and *Ghosh*, Kolloid-Z. **142**, 104 (1955); Ibid **154**, 145 (1957).
2) *Rai* and *Ghosh*, Proc. Nat. Acad. Sci., India **26A**, 96 (1957).
3) *Weiser* and *Milligan*, Chem. Reviews. **25**, 27 (1939).
4) *Rai* and *Ghosh*, Kolloid-Z. **153**, 173 (1953).
5) *Majumdar*, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 357 (1929).
6) *Bhatia* and *Ghosh*, J. Ind. Chem. Soc. **7**, 693 (1930).
7) *Verwey* and *Kruyt*, Z. Physik. Chem. **167 A**, 137 (1933). *Kolthoff*, *Rosenblum* and *Sandell*, Phys. Rev. **45**, 341 (1934).

Studies of the Coagulation of Lyophobic Sols by „Neutralising" Ions

Part I. Rates of Slow Coagulation of Sols Coagulated by Reduction of Surface Potential

By A. Packter (Canons Park, Mdx., England))*

With 15 figures in 20 details

(Received July 28, 1958)

Introduction

Coagulation of lyophobic sols may result from compression of the electrical double layer, from reduction of the dielectric constant of the system, or from reduction of the surface charge and potential of the sol particles by removal of the adsorbed peptising ions. This latter effect may be attained by addition of coagulating electrolytes that precipitate (1) to (6), (15) to (19), chelate (15) to (19), or neutralise (7) to (12) the peptising ions. Highly surface-active ions may also act in the same manner (13), (14), (20). Whereas the coagulation of such sols by compression of the double layer has been studied quantitatively (21), (22), (23), coagulation by electrolytes that reduce the surface potential has not yet received serious theoretical and quantitative analysis. This series of papers therefore presents a study of this latter phenomenon based on the recent *Verwey-Overbeek* theory of stability (21). The first paper describes the variation of the stability of lyophobic sols—as measured by the logarithm of the relative rate of slow coagulation—in the presence of different concentrations of these electrolytes. We have examined earlier experimental data on the effect of precipitating, chelating and neutralising ions on the stability of dialysed and undialysed sols.

The slow coagulation is explained by an extension of the earlier theoretical relations derived for the coagulation of sols by the compression of the double layer, to take into account reduction in surface potential that leads to a further fall in stability. Low concentrations of precipitating, etc. electrolytes—up to about ten per cent of the final coagulation value—in fact still reduce the stability of dialysed sols predominantly by compression of the double layer; further addition of electrolyte then leads to a very rapid fall in stability caused by removal of the adsorbed peptising ion and reduction of surface potential. The coagulation of undialysed sols on the other hand is mainly caused by the second effect at all concentrations. The coagulation by precipitating, etc., electrolytes may then be equated to the removal of a corresponding amount of the adsorbed peptising ions; and the final coagulation value then measures approximately the total peptising ion concentration.

*) 106 Howberry Road, Canons Park, Middlessex, (England).

Theoretical

The stability of lyophobic sols is generally measured by the function $\log W$, where W is the rate of slow coagulation relative to that for rapid coagulation (for which $W = 1$). The stability falls rapidly on addition of electrolytes (at concentration c_e) to the minimum at the coagulation value, $c_e = \bar{c}_e$ (21), (22).

1. Dialysed Sols

On addition of electrolytes that coagulate by compression of the double layer, $\log W$ for spherical particle sols decreases with increasing c_e, according to the following relation derived from the *Verwey-Overbeek* theory (22),

$$\log W = C_1 \gamma^2 \log C_2 \gamma^4 - C_1 \gamma^2 \log c_e \,. \qquad [1]$$

C_1, C_2 are constants,
γ is a function of ψ_δ, the *Stern* surface potential, and

$$\gamma = \frac{[\exp(z/2) - 1]}{[\exp(z/2) + 1]}, \qquad [2]$$

where $z = \dfrac{Ve\psi_\delta}{kT}$.

V is the valency of the gegen-ion, e, k are the physical constants, T is the sol temperature.

For anisometric particle sols, $\log W$ decreases according to the relation (23),

$$\log W = C_3 \gamma^4 - C_4 \gamma^2 \sqrt{c_e} \,. \qquad [3]$$

C_3, C_4 are constants.
γ varies with ψ_δ as in equation [1].

When the surface potential remains unchanged during the coagulation, $\log W$ is determined only by the values of $\log W_0$ (at $c_e = 0$), and of c_e.

On addition of electrolytes that also reduce the concentration (c_p') of the adsorbed peptising ion, and surface charge (σ), the former value decreases continuously from $(c_p')_0$ at $c_e = 0$, to c_p', according to the mass-action relation,

$$c_p' = (c_p')_0 \left[1 - \frac{\beta\, c_e{}^n}{(c_p')_0}\right], \qquad [4]$$

where β is a constant that depends on the solubility product or stability constant of the peptising ion—precipitating ion salt, and n is a constant that depends on the valency of the peptising and precipitating ions (16), (24), (25).

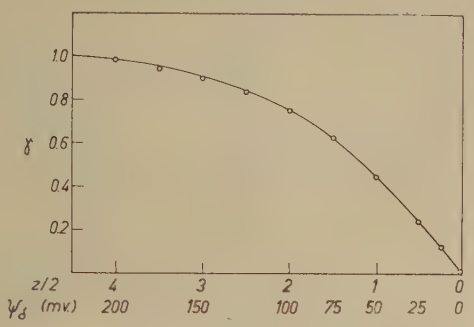


Diagram I. Variation of function γ with ψ_δ

The surface change correspondingly falls from σ_0 at $c_e = 0$, to σ, according to the relation,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{c_p'}{(c_p')_0} = \sigma_0 \left[1 - \frac{c\beta\, e^n}{(c_p')_0}\right]. \qquad [4a]$$

As a first approximation, ψ_δ varies directly with σ (25); the surface potential then decreases from $(\psi_\delta)_0$ at $c_e = 0$ to ψ_δ, according to the relation,

$$\psi_\delta = (\psi_\delta)_0 \left[1 - \frac{\beta\, c_e}{(c_p')_0}\right]. \qquad [5]$$

$\gamma = f(\psi_\delta)$ in turn then decreases with ψ_δ according to equation [2].

The reduction in γ with decreasing $z/2$ $\left(= \frac{V_e \psi_\delta}{2\,kT}\right)$ values is presented schematically in Diagram I. Over the range of $z/2$ values corresponding (for $v = 1$) to $\psi_\delta = 100$ mv to 20 mv, γ decreases approximately linearly with ψ_δ; at higher $z/2$ values, reduction in ψ_δ does not lead to such a marked decrease in γ.

Over the intermediate range, γ will then decrease with increasing c_e values, according to the approximate relation,

$$\gamma = \gamma_0 \left[1 - \frac{\beta\, c_e{}^n}{(c_p')_0}\right], \qquad [6]$$

where $\gamma = \gamma_0$ at $c_e = 0$.

The stability ($\log W$) will then decrease even more rapidly with c_e, than when γ remains constant. Generally, γ is only reduced to some value $\gamma = \gamma_0 (1 - \alpha) = \gamma_0 \left[1 - \frac{\beta\, \bar{c}_e{}^n}{(c_p')_0}\right]$, when $\log W = 0$ at $c_e = \bar{c}_e$.

It follows from equations 1, 3 and 6, that if $|c_e|\, dl$ is the coagulation value for coagulation of the sol by a simple electrolyte that coagulates solely by double layer compression, then

$$(1 - \alpha) = \left[1 - \frac{\beta\, \bar{c}_e}{(c_p')_0}\right] = \sqrt[4]{\frac{\bar{c}_e}{|\bar{c}_e|\, dl}}, \qquad [7]$$

where α measures the fraction of the coagulation caused by reduction in surface potential.

For high β, n and $(\psi_\delta)_0$ values, $|\bar{c}_e|\, dl$ will be very high and α will approach unity. Then

$$\left[1 - \frac{\beta\, \bar{c}_e}{(c_p')_0}\right] \triangleq 0,$$

and

$$\bar{c}_e \triangleq \sqrt[n]{\frac{(c_p')_0}{\beta}}. \qquad [8]$$

More generally, and exactly,

$$\bar{c}_e = \sqrt[n]{\frac{(c_p')_0}{\beta}} \Big/ \alpha. \qquad [8a]$$

2. Undialysed Sols

Nascent undialysed sols generally contain free metathetic electrolyte (monovalent) at concentration $c_{me} = 10^{-5}$ to 10^{-3} N. On addition of extra precipitating electrolyte at concentration c_e, the total concentration c_e total $= (c_{me} + c_e)$.

Equation 1 and 3 then beeome for spherical particle sols,

$$\log W = C_1 \gamma^2 \log C_2 \gamma^4 - C_1 \gamma^2 \log c_e \text{ total} \qquad [9]$$

and for anisometric particle sols.

$$\log W = C_3 \gamma^4 - C_4 \gamma^2 \sqrt{c_e \text{ total}}. \qquad [10]$$

For coagulation by powerful precipitants, we may neglect c_{me}, and to a first approximation c_e total $= c_e$.

However, $\log W$ values at $c_e = 0$ will now be lower, and the reduction in γ values will contribute more to reduction in stability than increase in $\log c_e$ or $\sqrt{c_e}$.

$\log W$ is reduced to zero, at $c_e = \bar{c}_e$.

As for dialysed sols, γ decreases to $\gamma = \gamma_0 (1 - \alpha)$; according to relation 6,

$$\gamma = \gamma_0 \left[1 - \frac{\beta\, c_e''}{(c_p')_0}\right].$$

At $c_e = \bar{c}_e$,

$$\sqrt[4]{\frac{\bar{c}_e}{(\bar{c}_e)\, dl}} = \left[1 - \frac{\beta\, \bar{c}_e''}{(c_p')_0}\right] = (1 - \alpha):$$

and

$$\bar{c}_e = \sqrt[n]{\frac{(c_p')_0}{\beta}} \Big/ \alpha .$$

Discussion of Experimental Data

We have tested these theoretically derived relations on the published experimental data, available to date: and have compared slow coagulation by precipitating etc. ions with that by (simple) ions that coagulate solely by compression of the double layer.

$\log_{10} W$ values have been determined from times (t) for slow coagulation (22), (23). The curves of $\log_{10} t$ against c_e flatten out abruptly at $t = \bar{t}$, for the onset of rapid coagulation.

Then $\log_{10} W = \log_{10} \frac{t}{\bar{t}}$

c_e values are expressed in gm. equ. par 1.

1. Dialysed Sols.

We have examined the coagulation of spherical particle sols by plotting log W against log c_e; and that of anisometric particle sols by plotting log W against $\sqrt{c_e}$.

We have also studied coagulation at high c_e values, in further detail, by plotting $\sqrt{\log W}$ i. e. $f(\gamma)$ as a function of c_e.

A. Sol Stability

I. Sol Peptised by the Metathetic Ions

The coagulation of these dialysed sols has been studied extensively (1) to (14).

a) Coagulation by Precipitating Ions

Typical results for coagulation by precipitating ions are presented in Figs. 1 to 6.

At $c_e = 0$ to $0.1 - 0.3\,\bar{c}_e$, log W decreases with c_e, in the same manner as for simple electrolytes; but at higher c_e values. log W then falls more rapidly with c_e. Rapid coagulation is attained at $c_e = \bar{c}_e$.

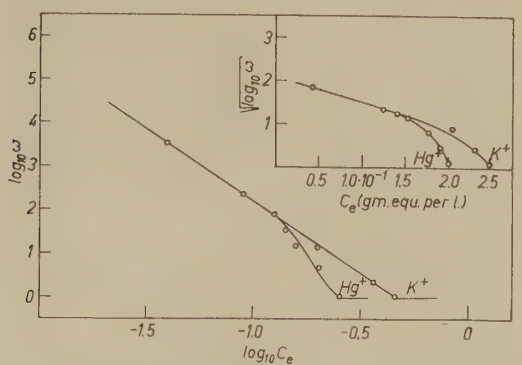


Fig. 1. Coagulation of Silver Iodide Sols by Precipitating Ions. (Ref. 1)*)

*) Beginning with figure 1 in all figures, please, read $\log_{10} W$ instead of $\log_{10} \omega$!

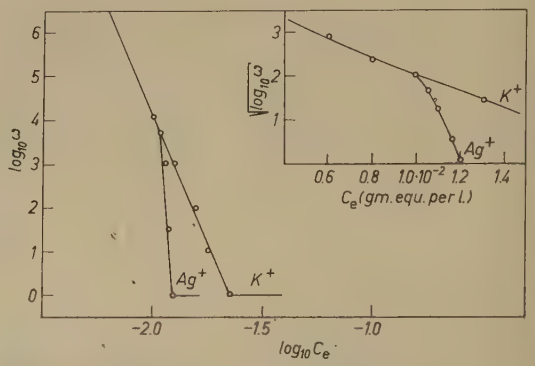


Fig. 2a. Coagulation of Arsenic Sulphide Sols by Precipitating Ions. (Ref. 2)

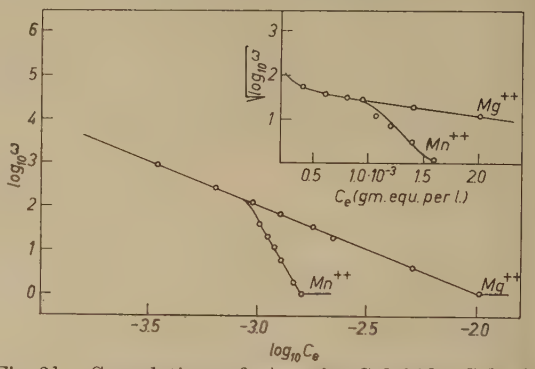


Fig. 2b. Coagulation of Arsenic Sulphide Sols by Precipitating Ions. (Ref. 3)

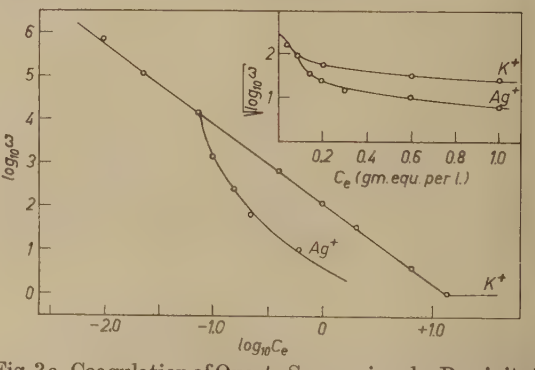


Fig. 3a. Coagulation of Quartz Suspensions by Precipitating Ions (Ref. 4)

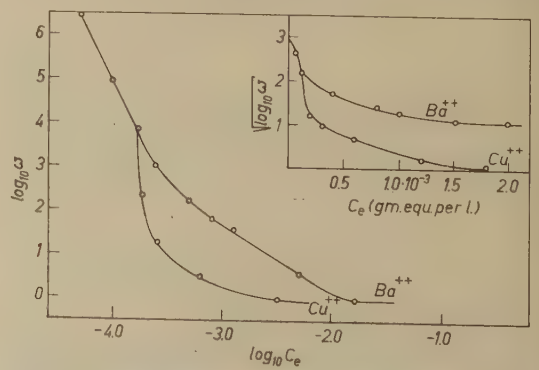


Fig. 3b. Coagulation of Quartz Suspensions by Precipitating Ions. (Ref. 4)

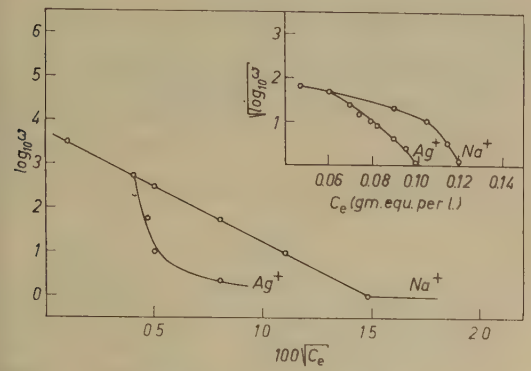


Fig. 4a. Coagulation of Kaolin Sols (p_H 5.6) by Precipitating Ions. (Ref. 4)

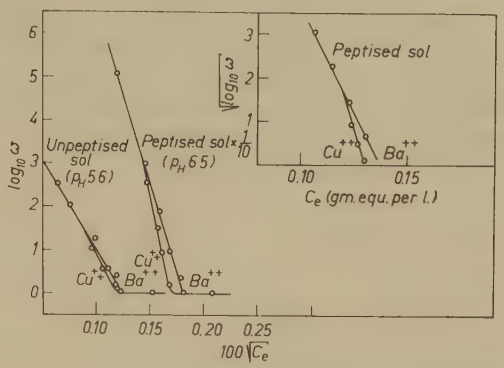


Fig. 4b. Coagulation of Kaolin Sols by Precipitating Ions. (Ref. 4)

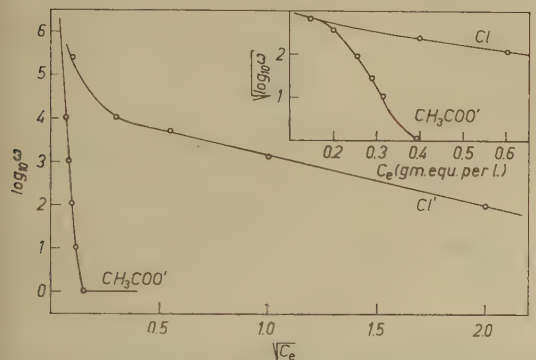


Fig. 5a. Coagulation of Chromium Hydroxide Sols by Precipitating Ions (Ref. 5)

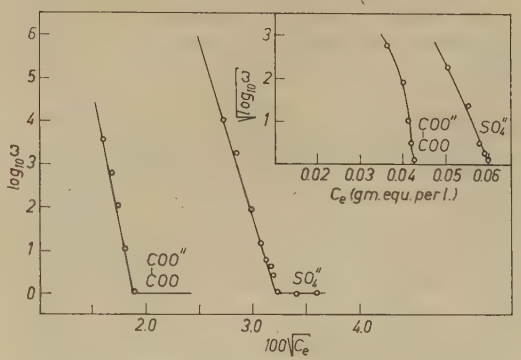


Fig. 5b. Coagulation of Chromium Hydroxide Sols by Precipitating Ions. (Ref. 5)

At higher c_e values ($c_e > 0.3\,\bar{c}_e$), $\sqrt{\log W}$ (and γ) varies with c_e according to the theoretically derived relation described in Diagram I. Actually, the enhanced reduction in $\sqrt{\log W}$, over and above that due to compression of the double layer, is not very marked (when compared for example with $\log W_0$ values) for sols of $(\psi_\delta)_0 = 20 - 40$ mv coagulated by monovalent ions; and the reduction in surface potential is generally still rather less for coagulation of these sols by divalent ions.

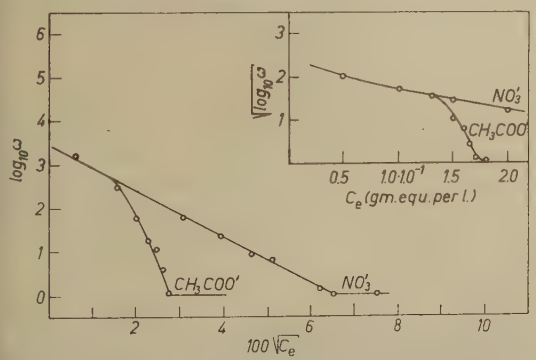


Fig. 6. Coagulation of Ferric Hydroxide Sols by Precipitating Ions. (Ref. 6)

The greatest extra reduction in stability is observed for coagulation of the plate-like metal hydroxide sols (that are peptised by trivalent cations).

b) Coagulation by Neutralising Ions

Metal hydroxide sols, peptised by hydroxyl ions may be coagulated by neutralising H^+ ions (7), (8), (9); no extensive stability data, however, is available.

The coagulation of SiO_2 sols by weak acids is complicated by repeptisation and polymerisation effects (10), (11), (12); and will be studied in a later work.

c) Coagulation by Surface-Active Ions

Highly surface-active electrolytes may act similarly to precipitating coagulants (13), (14), (20).

Earlier workers have presented coagulation values for dialysed sols, but have not described the variation of rates of coagulation with electrolyte concentration.

II. Sols Peptised by Added Peptising Ions

The coagulation of hydroxyl ion peptised kaolin sols by divalent precipitating ions is described in Fig. 4b.

There is little difference observed for the coagulation of the unpeptised sols by Ba^{++} and Cu^{++} ions, but in the case of the peptised sols (of higher $[\psi_s]_0$) coagulation by Cu^{++} ions leads to an enhanced reduction in $\sqrt{\log W}$, at higher c_e values.

III. Sols Peptised by Gelatines and Polysaccharides

The slow coagulation of dialysed sols peptised by gelatine, etc. has not been hitherto systematically studied.

2. Undialysed Sols

These sols already contain metathetic electrolyte (generally univalent) at concentration c_{me}.

Stability—Coagulant Concentration Graphs

As for the dialysed sols, we have studied the coagulation of undialysed sols by plotting $\log W$ as a function of $\log c_e$ ($\sqrt{c_e}$ etc.); where c_e now represents the concentration of the extra precipitating electrolyte.

Neutralised Peptising Agent—Coagulant Concentration Graphs

The stability of undialysed sols ($\log W$) increases on addition of peptising agent at concentration c_p, according to the empirical relation (18), (26),

$$\log W_0 = \log \overline{W} + P\, c_p/c_s\,, \qquad [11]$$

where $\log \overline{W}$ is the stability at $c_p/c_s = 0$, P is a constant for the particular system, c_s represents the sol concentration.

The fall in stability of these sols, from $\log W_0$ to $\log W$ [$-\Delta \log W = (\log W_0 - \log W)$], may therefore be equated to the „neutralisation" and removal of an equivalent concentration $(c_p)_{\text{equiv.}}$ of peptising agent from the systems where

$$\frac{(c_p)_{\text{equiv.}}}{c_s} = -\frac{\Delta \log W}{P}\,. \qquad [12]$$

For complete coagulation, $-\Delta \log W = (\log W_0 - \log \overline{W})$, and $(c_p)_{\text{equiv.}} = (c_p)_{\text{total}}$, the amount of peptisor added.

We have also studied the variation of (c_p) equ. with c_e, in the coagulation of different types of undialysed sols by precipitating and other electrolytes.

$(c_p)_{\text{equiv.}}$ values have been determined from coagulation data, according to equation 12, using the appropriate P values [obtained from peptisation experiments (26)].

A. Sol Stability

I. Sols Peptised by the Metathetic Ions

The coagulation of these sols has been studied recently (15), (24).

a) Coagulation by Precipitating and Chelating Ions

Typical results for the coagulation of insoluble metal salt sols and metal ammine salt (spherical particle) sols by precipitating and strongly chelating ions are presented in Figs. 7, 8. There is no initial slow decrease

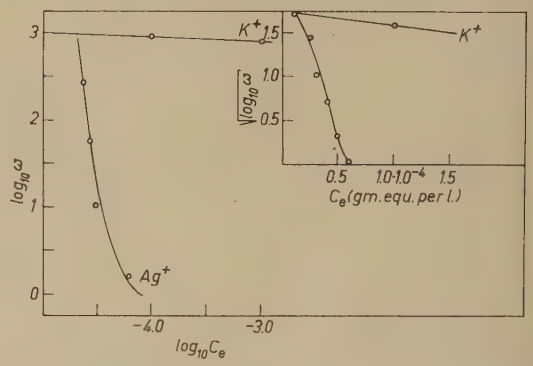


Fig. 7. Coagulation of (undialysed) Silver Arsenate Sol by Precipitating Ions (Refs. 15, 16)

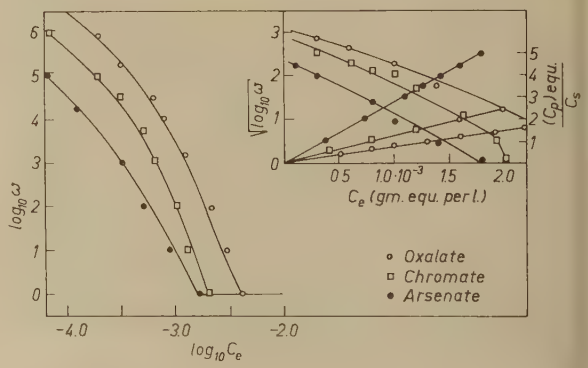


Fig. 8. Coagulation of (undialysed) Silver Ammine Salt Sols by Chelating Ag^+ Ion. (Refs. 15, 17)

of $\log W$ with $\log c_e$: $\log W$ in fact falls continuously and increasingly rapidly with $\log c_e$; and rapid coagulation is attained at $c_e = \bar{c}_e$. $\bar{c}_e$ values are generally $< 0.01\,|c_e|_{K^+}$, the corresponding coagulation values for simple non-precipitation electrolytes, e. g. KCl.

$\sqrt{\log W}$ varies with c_e, according to the relation described in Diagram I; the variation is most pronounced with the highly peptised silver ammine salt sols.

b) Coagulation by Neutralising Ions

The ammonia peptised metal ammine salt sols are also coagulated by neutralising H^+ ions (15), (17). Some typical results are presented in Fig. 9.

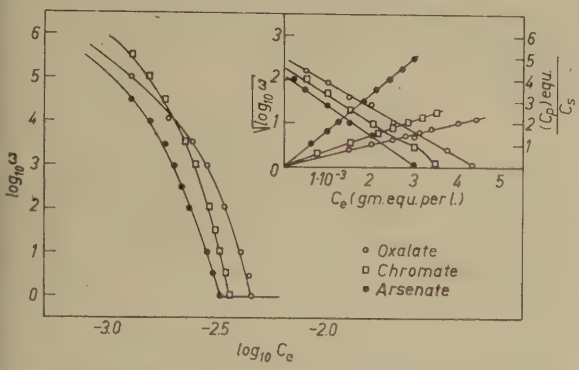


Fig. 9. Coagulation of (undialysed) Silver Ammine Salt Sols by Neutralising Ion. (Refs. 15, 17)

$\log W$ decreases continuously with $\log c_e$, at $c_e > 0.05\ \bar{c}_e$; but the coagulation is less 'efficient' than that observed with chelating etc. ions.

II. Sols Peptised by Added Organic Anions

a) Coagulation by Precipitating and Chelating Ions

Typical results for the coagulation of anion peptised (insoluble metal salt) sols by precipitating and chelating ions are presented in Figs. 10, 11.

$\log W$ decreases continuously with $\log c_e$: $\sqrt{\log W}$ varies with c_e, according to Diagram I.

$\bar{c}_e$ values are generally $< 0.01\ |c_e|_{K^+}$ the corresponding value for coagulation by K^+ ions.

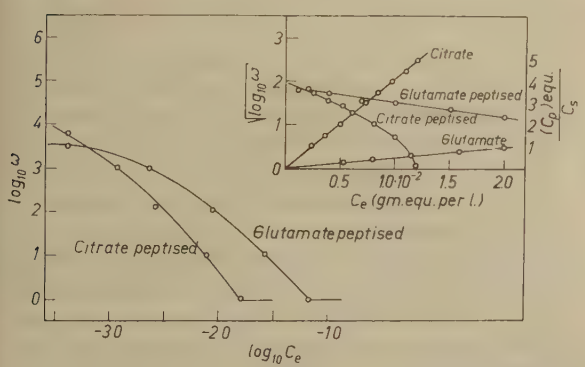


Fig. 10. Coagulation of (undialysed) Organic Anion Peptised Silver Chromate Sols by Chelating Ag^+ Ion. (Refs. 15, 19)

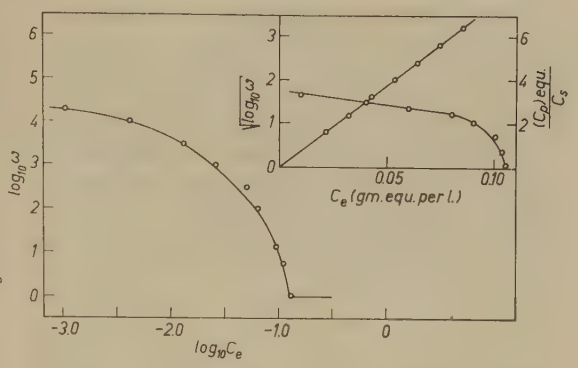


Fig. 11. Coagulation of (undialysed) Citrate Peptised Copper Pyridine Thiocyanate Sols by Chelating Cu^{++} Ion. (Refs. 15, 19)

III. Sols Peptised by Gelatines and Polysaccharides

a) Coagulation by Chelating Ions

Typical results for the coagulation of gelatine and agar peptised (insoluble metal salt) sols by chelating ions are present in Figs. 12, 13, 14.

$\log W$ decreases continuously with $\log c_e$.

The $\sqrt{\log W} - c_e$ graphs for the acid gelatine peptised sols are similar to those observed for organic anion peptised sols.

$\bar{c}_e$ values are now far less than $0.01\ |c_e|_{K^+}$, the corresponding for K^+ ion coagulation.

The coagulation of alkaline gelatine peptised sols is similar to that of the corresponding ammonia peptised sols.

b) Coagulation by Neutralising Ions

The alkaline gelatine peptised sols may also be coagulated by H^+ ions that neutralise the surface change (and reduce the p_H to the isoelectric point) (15), (19).

Typical results for the coagulation of such sols by acetic acid are presented in Fig. 15.

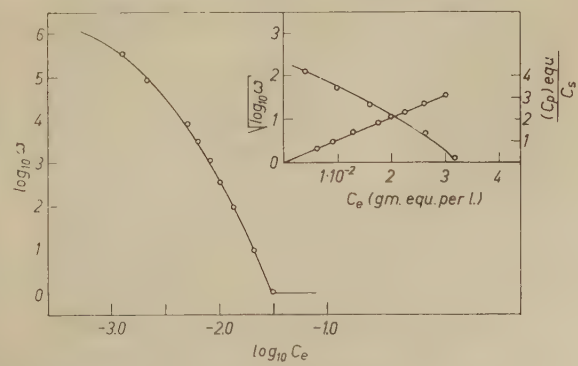


Fig. 12. Coagulation of (undialysed) 1 Percent Acid Gelatine (p_H 3.6) Peptised Silver Chromate Sols by Chelating Ag^+ Ion. (Refs. 15, 19)

The coagulation is similar to that observed for the coagulation of the ammonia peptised sols.

c) Coagulation by Surface-Active Ions

Gelatine peptised sols may be coagulated by highly surface-active ions that reduce the surface potential (15), (20).

The results are similar to those obtained with H^+ ion coagulation.

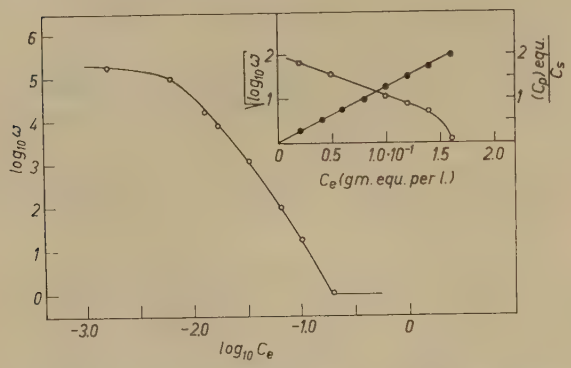


Fig. 13. Coagulation of (undialysed) 0.5 Percent Agar Peptised Lead Iodide Sols by Chelating Pb^{++} Ion. (Refs. 15, 19)

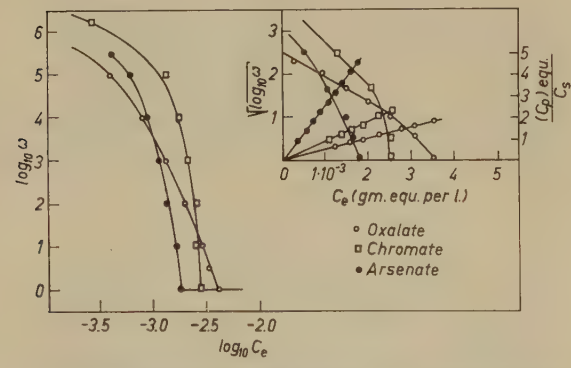


Fig. 14. Coagulation of (undialysed) 1 Percent Alkaline Gelatine Peptised Silver Salt Sols by Chelating Ag^+ Ion. (Refs. 15, 19)

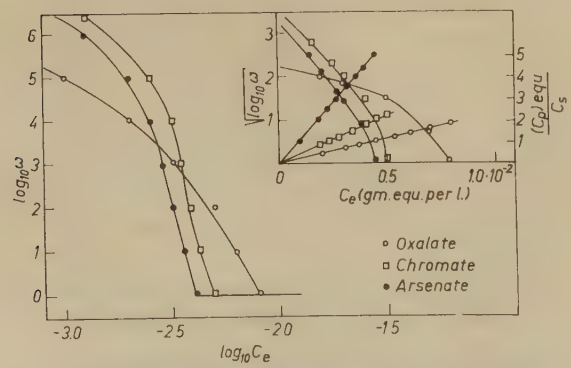


Fig. 15. Coagulation of (undialysed) 1 Percent Alkaline Gelatine Peptised Silver Salt Sols by Neutralising Ion. (Refs. 15, 19)

B. 'Neutralisation' of Peptising Ion

The graphs for the variation of (c_p)equiv. with c_e are presented in Figs. 7 to 16 (Insets). In *all cases*, the following relation is observed,

$$\frac{(c_p)\,\text{equ.}}{c_s} = \left(\frac{b}{P}\right)\frac{c_e}{c_s}\,, \qquad [13]$$

where b is a constant for each system.

At rapid coagulation, $c_e = \bar{c}_e$, and

$$c_e = (c_p)_{\text{total}}\,\frac{P}{b}\,. \qquad [14]$$

At any c_p/c_s ratio, the initial adsorbed peptisor concentration $(c_p')_0$ is determined by $(c_p)_{\text{total}}$. (24), (26). It is seen that the above relations correspond then to the theoretical derived equation 8.

We note further that *throughout* any coagulation of undialysed sols by precipitating etc. ions, the amount of peptising ions removed from that adsorbed on the sol particle surface (and from that excess in the bulk of the sol) always varies directly as the concentration of coagulating electrolyte.

It follows from equations 11, 13 that the stability of such sols may be expressed *empirically* by the relation [cf. (15), (17)],

$$\log W = \log W_0 - b\,\frac{c_e}{c_s}\,. \qquad [15]$$

The constant $b\left(=\frac{b}{P}\cdot P\right)$ thus represents the efficiency of coagulation, i. e. the decrease in $\log W$, at $c_e/c_s = 1$: while $\bar{c}_e$ varies directly as $\left(\frac{1}{b}\right)$.

Discussion — General

The experimental results are satisfactorily explained by the theoretical relations derived from the *Verwey-Overbeek* theory of stability of lyophobic sols.

1. Dialysed Sols

At electrolyte concentrations $c_e = 0 - 0.1\,\bar{c}_e$, coagulation is mainly caused by compression of the double layer; but on further addition of electrolyte, the fall in stability is more rapid, and the enhanced coagulation is explained by a reduction of surface potential.

We have noted that this enhanced fall in stability is most marked in the coagulation of sols of highest initial surface potential by monovalent ions, and for sols peptised by trivalent ions, i. e. when the solubility product of the peptising ion—coagulating ion salt is most readily attained.

Sufficient data however is not available for a more exact correlation between the values of the constant β and n, with the type of peptising and/or coagulating ion.

Application of equation 7 suggests that generally the surface potential during a coagulation is not reduced below $\psi_s = c.\ 0.7\ (\psi_\delta)_0$, at $c_e = \bar{c}_e$, when rapid coagulation is attained.

2. *Undialysed Sols*

On addition of extra powerful coagulants, further compression of the double layer appears to be limited; and coagulation is mainly caused by reduction of surface potential.

Težak (24) has proposed that $\bar{c}_e$ values for the coagulation of undialysed sols by precipitating ions generally measures the initial concentration $(c_p')_0$ of adsorbed peptising ion. Our theoretical analysis (equation 7, etc.) demonstrates however that ψ_δ in such sols is probably reduced to below 0.2 $(\psi_\delta)_0$ by powerful coagulants, but only to c 0.4—0.5 $(\psi_\delta)_0$ by weakly chelating and neutralising ions. Even in the former systems therefore $\bar{c}_e$ only measures $(c_p')_0$ approximately (and then when β and n have values close to unity); and the discrepancy between $\bar{c}_e$ and $(c_p')_0$ as measured by $(1/\alpha)$, will be very much greater in the latter systems.

The variation of $\bar{c}_e$, β and n values with the degree of peptisation, and the type of coagulating ion will be described in later papers of this series.

Abstract

The slow coagulation of lyophobic sols by electrolytes that may reduce the surface potential by precipitating, chelating or neutralising the adsorbed peptising ion, is described; and the experimental results are explained by an extension of the earlier relations derived from the *Verwey-Overbeek* theory of stability. Low concentrations of electrolyte—up to ten per cent of the final coagulation value—mainly reduce the stability of dialysed sols by compression of the double layer, while further addition leads to a rapid fall in stability due to reduction of the surface potential. The coagulation of undialysed sols is mainly caused by reduction of surface potential at all concentrations of electrolyte.

The coagulation of undialysed sols by precipitating, etc. electrolytes may be equated to the removal of a corresponding amount of the adsorbed peptising ions; and the final coagulation value (for rapid coagulation) then approximately measures the total peptising ion concentration.

Zusammenfassung

Die langsame Koagulation von lyophoben Solen durch Elektrolyte, die das Oberflächenpotential bei Fällung reduzieren können, Chelat bilden können oder die adsorbierten peptisierenden Ionen neutralisieren, wird behandelt. Die Experimente lassen sich durch Erweiterung von früher abgeleiteten Beziehungen aus der Theorie der Stabilität von *Verwey-Overbeek* erklären. Niedrige Elektrolyt-Konzentrationen – herauf bis zu 10% des schließlichen Koagulationswertes – reduzieren die Stabilität dialysierter Sole, hauptsächlich durch Kompression der Doppelschicht, wohingegen eine weitere Zufügung von Elektrolyt zu einem raschen Abfall der Stabilität auf Grund einer Reduktion des Oberflächenpotentials führt. Die Koagulation von nichtdialysierten Solen wird im wesentlichen durch die Reduktion des Oberflächenpotentials bei allen Elektrolytkonzentrationen verursacht.

Bei der Koagulation von undialysierten Solen durch Fällung usw. kann die Zufügung von Elektrolyten durch Austausch eines entsprechencen Betrages an adsorbierten peptisierenden Ionen ersetzt werden; und der endgültige Koagulationswert (für rasche Koagulation) ist dann ungefähr ein Maß für die Ionenkonzentration bei vollständiger Peptisation.

References

1) *Lepin, P.* and *A. Bromberg*, J. Phys. Chem., U.S.S.R. **15**, 673 (1941).
2) *Yadava, B. P.*, J. Ind. Chem. Soc. **20**, 110, 223 (1943).
3) *Bhattacharya, A. K.*, J. Ind. Chem. Soc. **28**, 179 (1951).
4) *Tuorilla, P.*, Kolloid-Beih. **27**, 44 (1928).
5) *Bhattacharya. A. K.*, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 687 (1952).
6) *Bhattacharya, A. K.*, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 759 (1952).
7) *Quintin, M.*, J. chim. phys. **44**, 284 (1947).
8) *Daruwalla, E. H.*, Kolloid-Z. **127**, 33 (1952).
9) *Tewari, S. N.*, et al., a) Z. anorg. Chem. **271**, 150 (1952); b) Kolloid-Z. **149**, 65 (1956).
10) *Merrill, R. C.*, J. Phys. Chem. **54**, 806 (1950).
11) *Bryant, K. C.*, J. Chem. Soc. 3021 (1952).
12) *Heald, I. A.*, J. appl. Chem. **5**, 425 (1955).
13) *Hazel, J. F.* and *O. H. Strange*, J. Colloid Sci. **12**, 529 (1957).
14) *Meguro, K.*, J. Chem. Soc., Japan **76**, 642 (1957).
15) *Packter, A.*, Thesis (London 1953).
16) *Packter, A.*, Unpublished (1953).
17) *Packter, A.*, J. Colloid. Sci. **11**, 96 (1956).
18) *Packter, A.* and *R. Matalon*, Disc. Faraday Soc. **18**, 161 (1954).
19) *Packter, A.*, Kolloid-Z. **142**, 109 (1955).
20) *Packter, A.*, J. Colloid Sci., **11**, 150 (1956).
21) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. (Amsterdam 1948).
22) *Reerink, H.* and *J. Th. G. Overbeek*, Disc. Faraday Soc. **18**, 74 (1954).
23) *Packter, A.*, J. Colloid Sci. (in print, 1958).
24) *Herak, J.* and *B. Težak*, Archiv Kem. **26**, 1 (1954) (Zagreb).
25) Reference 21. Ch. 2.
26) *Packter, A.*, In preparation (1958).

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik in Frankfurt/Main

Über den Aufladememechanismus kleinster Teilchen durch leichtbewegliche Gasionen*)

Von Ernst Burkhardt

(Eingegangen am 3. September 1958)

Einleitung

Die Leistung einer elektrischen Gasreinigungsanlage erhält man, wenn man die Fläche der Niederschlagselektroden mit der Geschwindigkeit multipliziert, welche die niederzuschlagenden elektrisch geladenen Teilchen bei der unmittelbar vor der Niederschlagselektrode herrschenden elektrischen Feldstärke besitzen. Da die elektrische Beweglichkeit großer Teilchen höher ist als die kleiner, ist die kritische Komponente die hochdisperse des Niederschlages.

Bei der klassischen elektrischen Gasreinigung – dem *Cottrell*-Verfahren – wird in einer gemeinsamen Ionisations- und Niederschlagszone die maximal mögliche Feldstärke wegen der durch die hohe Luftionisation verursachten Raumladung auf etwa 3 kV/cm beschränkt. Außerdem ist bei der hier herrschenden Turbulenz die Niederschlagung verschlechtert. Erst bei den modernen amerikanischen Elektrofilterzellen, bei denen Ionisations- und Niederschlagszonen getrennt sind, ist die doppelte Feldstärke wegen der fehlenden Raumladungsbildung durch die Glimmionen in der Niederschlagszone und damit auch die doppelte Leistung möglich. Außerdem fehlt hier wegen des geringen Plattenabstandes die Turbulenz.

Wenn man diese Filter kritisch betrachtet, dann geben vor allem zwei bestehende Mängel zu bedenken:

1. Ist der Wirkungsgrad des Beladungsmechanismus in der Ionisationszone wegen der geringen zur Verfügung stehenden Zeitspanne sehr klein, und

2. werden in der Glimmzone nicht zu vernachlässigende Mengen Ozon gebildet.

Dieses ist besonders dann unangenehm, wenn in dem zu reinigenden Gas Spuren von Substanzen sind, die mit dem Ozon reagieren und dabei noch stärker toxische Reaktionsprodukte bilden können.

Der erste Nachteil läßt sich vielleicht dadurch vermindern, daß man die Ionenbildung in einem mittelfrequenten elektrischen Feld, in dem ein unvollkommener Durchbruch herrscht, vornimmt und die Beladungsionen mittels kleiner Gleichfelder absaugt. Doch wird der zweite Nachteil – die Ozonbildung – dabei noch größer. Außerdem darf die Absaugefeldstärke nicht zu klein gewählt werden, damit die Ionenverluste in der Zeit, da keine Durchbruchsfeldstärke herrscht, nicht zu groß werden. Es werden nur dann Ionen vom Gleichfeld abgesaugt, wenn dessen Größe gegenüber der von Raumladung und Elektrodenpotential verursachten Feldstärke in der Glimmzone des unvollkommenen Durchbruchs dominiert. Man könnte vielleicht daran denken, durch eine Absaugevorrichtung das in der Glimmzone gebildete Ozon aus dem Filter abzusaugen, was aber bei der üblichen Sprühdrahtanordnung nicht möglich ist.

Diese Überlegungen zeigen, daß die günstige Ausnutzung der zur Beladung der Teilchen dienenden leichtbeweglichen Ionen anzustreben ist, und deshalb lohnt es sich, den Aufladungsmechanismus leichtbeweglicher Teilchen durch Gasionen einmal näher zu diskutieren.

Der Beladungsvorgang von Teilchen der Größe der freien Weglänge und kleinerer erfolgt nicht mehr so einfach wie der größerer Teilchen, nämlich durch Auskämmen der in dem elektrischen Feld entgegenströmenden Ionen, sondern der Beladungsvorgang ist hier als ein Adsorptionsvorgang anzusehen, wobei das Teilchen, das ein Ion eingefangen hat, zunächst einmal als Partner ausscheidet und die Konzentration der Ionen nicht durch das Ausscheiden des adsorbierten Ions verringert wird, sondern auch noch durch die jeweilige örtliche Feldstärke bestimmt wird.

Um eine Aussage über den Beladungsgrad der Teilchen und die Ausnutzung der für die Beladung zur Verfügung stehenden Ionen machen zu können, seien folgende etwas stilisierende Angaben gemacht:

Ein mit unbeladenen kleinsten Teilchen versehener Luftstrom gehe durch zwei planparallele, senkrecht zum Luftstrom stehende

*) Herrn Prof. Dr. Dr. Dr. *B. Rajewsky*, Direktor des Max-Planck-Institutes für Biophysik in Frankfurt a. Main, zum 65. Geburtstage am 19. 7. 1958 gewidmet.

weitmaschige Drahtnetze, wobei die Maschenweite so klein sein soll gegenüber dem Netzabstand, daß bei einer angelegten Spannung zwischen den beiden Netzen größtenteils eine homogene Feldstärke herrscht. Bringt man nun unmittelbar vor das zweite Netz eine Zone bipolarer Beladung – wobei zunächst einmal die Frage ihrer Erzeugung offen gelassen werden soll –, dann muß die Feldstärke vor dem zweiten Netz einen bestimmten Betrag haben, wenn von der Luftströmung kein ungewolltes Ion durch das zweite Netz mitgenommen werden soll. Wenn man außerdem die zweite Annahme macht, daß die Ionen beiderlei Vorzeichens dieselbe elektrische Beweglichkeit haben sollen, dann bewegen sich die Aufladungsionen vor dem zweiten Netz entgegen der Luftströmung mit der relativen Geschwindigkeit von $v_{el} = 2 \cdot \mathfrak{E}_i \cdot u_0$ auf die erste Gitterelektrode zu. Da die Abnahme der Ionen fast gleich ist der Zunahme der Zahl an beladenen Teilchen, verhalten sich diese wie die Verweilzeiten der Ionen und der aufzuladenden Teilchen zwischen den beiden Netzen. Wenn man den Beladungsgrad am Ende der Aufladung vor dem zweiten Netz mit ϱ_0 bezeichnet und die Ausnutzung der zur Verfügung gestellten Ionen mit η_0 bezeichnet, dann läßt sich folgende Bilanz aufstellen:

$$\varrho_0 = x_i \left(\frac{\mathfrak{E}_i \cdot u_0}{v_L} - 1 \right) - x_a \left(\frac{\mathfrak{E}_a \cdot u_0}{v_L} - 1 \right)$$

$$\varrho_0 = x_i \cdot (A_i - 1) - x_a \cdot (A_a - 1) .$$

Hierbei ist:

x_i bzw. x_a = Verhältnis der Konzentration der Ionen und der aufzuladenden Teilchen vor dem zweiten bzw. ersten Netz.

A_i bzw. A_a = Verhältnis zwischen der elektrischen Geschwindigkeit der Aufladungsionen und der Luftgeschwindigkeit

($A = \frac{\mathfrak{E} \cdot u_0}{v_L}$; $\mathfrak{E}$ = elektrische Feldstärke, u_0 = elektrische Beweglichkeit der Teilchen, v_L = Luftgeschwindigkeit).

Es wird dabei angenommen, daß die Geschwindigkeit der geladenen Teilchen praktisch gleich der der Luft ist.

Analog ist:

$$A_i - 1 = \frac{\varrho\, u_0}{\eta_0 \cdot x_i} = 1$$

und

$$A_a - 1 = \frac{\varrho_0 (1 - \eta_0)\, n_0}{\eta_0 \cdot x_a}$$

(ϱ_0 = Beladung).

Da bei vollständiger Beladung der Teilchen ($\varrho_0 = 1$) das Produkt aus Feldstärke und Raumladungsdichte – die Stromdichte – sich auf beiden Seiten mit der Aufladungszeit, d. h. bei einem gegebenen Abstand der Netze, mit der Durchlaufgeschwindigkeit gleich stark verändert, kann man schreiben:

$$x_i' \cdot (A_i - 1) + x_i \cdot (A_i - 1)' - x_a' \cdot (A_a - 1) - x_a \cdot (A_a - 1)' = 0 .$$

Damit kein Ion des ungewollten Vorzeichens mit der Luftströmung durch das zweite Netz hindurchtritt, ist $A_i - 1 \geqq 1$.

Da die Verweilzeit der Ionen zwischen den Netzen nur von der angelegten Spannung, nicht aber vom Feldstärkenverlauf im einzelnen abhängig ist, und weil die Annahme der Ionen sich zur Zunahme der beladenen Teilchen verhalten wie die ihnen zur Verfügung stehenden Beladungszeiten, ist die Änderung der Konzentration der zur Beladung der Teilchen verfügbaren Ionen mit der Durchlaufzeit:

$$x_i' = x_i \cdot (\beta \cdot (1 - \varrho_0) + (A_i - 1)')$$
$$= \beta \cdot x_i \cdot [2 \cdot c \cdot (B - 1) - a \cdot (x_i - 1)]$$

und

$$x_a' = x_a \cdot (\beta \cdot (1 + (A_a - 1)'))$$
$$= \beta \cdot x_a \cdot \left[1 + c \cdot (B - 1) \frac{x_i - 1 + x_a}{x_a} - a \cdot (x_i - 1) \right].$$

Hierbei bedeutet:

β = Absorptionskoeffizient für Luftionen an kleinen Teilchen ($\sim 10^{-5}$ cm³/sec).

$c = \frac{v_L}{d \cdot \beta \cdot N_0}$ (v_L = Luftgeschwindigkeit, d = Abstand der Netze, N_0 = anfängliche Konzentration der ungeladenen Teilchen.)

$B = \frac{U \cdot u_0}{d \cdot v_L}$ (U = angelegte Spannung, u_0 = elektrische Beweglichkeit der Luftionen.)

$a = \frac{4 \cdot \pi \cdot e u_0}{\beta_0}$ (e = Elementarladung).

Aus beiden Gleichungen kann man die Konzentration der unausgenützten Ionen an dem ersten Netz ermitteln, wenn man $x_i' = x_i \cdot c$ setzt, was bei einer vorgegebenen Ionenbildung gilt. Es ist:

$$x_a = \frac{c \cdot (x_i + 1) - a \cdot (x_i - 1)^2}{1 + c - a \cdot (x_i - 1)} . \qquad [1]$$

Die Erhöhung der elektrischen Feldstärke vor dem ersten Netz gegenüber der vor dem zweiten ist bedingt durch die von dem zweiten nach dem ersten Netz sich bewegenden Ladungsträger abzüglich der von dem Luftstrom durch das zweite Netz wieder mitgenommenen Ladungen auf den Teilchen. Es ist:

$$\frac{\mathfrak{E} \cdot u_0}{v_L} - 1 = A_a - 1 = A_i - 1 + \frac{a \cdot (x_i - 1)}{c \cdot (B - 1)}$$
$$= 1 + \frac{a \cdot (x_i - 1)}{c \cdot (B - 1)} = \frac{x_i - 1}{x_a} . \qquad [2]$$

Aus den Gleichungen [1] und [2] ergibt sich somit:

$$c = (x_i - 1)\cdot\left[\frac{1}{4} - a\cdot\left(\frac{x_i}{2}+1\right)\right] + \sqrt{\left(a\cdot\left(\frac{x_i}{2}+1\right)-\frac{1}{4}\right)^2 + a\cdot\left(\frac{3}{2}x_i - 1\right) - a^2\cdot\frac{1}{2}\cdot(x_i-1)^2}\,. \quad [3]$$

Da $c' = -c^2$ und $x_i' = c\cdot x_i$ erhält man zum Schluß die Gleichung:

$$x_i^4\cdot(-10\,a^3 - 2\,a^2 + 228\,a)$$
$$x_i^3\cdot(-92\,a^3 + 432\,a^2 - 666\,a + 16)$$
$$x_i^2\cdot(+182\,a^3 - 690\,a^2 + 673\,a - 29)$$
$$x_i\cdot(-128\,a^3 + 292\,a^2 - 264\,a + 4)$$
$$+ 24\,a^3 - 32\,a^2 + 33\,a - 2 = 0\,.$$

Setzt man für a den Wert ein, den Kondensationskerne besitzen: $a = \sim 1/3$, dann ergibt die Rechnung für x_i den Wert $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Wenn man diesen in die Gleichung [3] einsetzt, dann ergibt sich $c = 0{,}32$.

Dieses Ergebnis sagt nun folgendes:

Es ist unmöglich, den Wirkungsgrad der Ausnutzung von Luftionen bei der Beladung von kleinsten Partikelchen über den Betrag $\frac{1}{\sqrt{2}}$ zu steigern, weil wegen der notwendigen Restfeldstärke vor dem zweiten Netz durch eine Vergrößerung des Abstands zwischen den beiden Netzen die Beladungszeit und damit die Ausnutzung der Luftionen nicht beliebig vergrößert werden kann. Die an die Netze anzulegende Spannung muß stärker ansteigen als die Vergrößerung des Abstands, weil sich die abschirmende Wirkung der Raumladung vor dem zweiten Netz bemerkbar macht. Dieser ermittelte maximal mögliche Wirkungsgrad setzt aber die durch den Wert von c festgelegte Dimensionierung der Beladungsanordnung voraus.

Will man die Aufladungsgeschwindigkeit vergrößern, dann ist dieses nur mit einer Inkaufnahme der Verschlechterung des Wirkungsgrades möglich, weil das Produkt $\eta_i\cdot x_i$ kleiner als 1 bleiben muß. Wenn man die Bedingung $A_i - 1 \cong 1$ nicht mehr hat, dann ist die Rechnung bei der Ermittlung der Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der verwandten Ionenkonzentration wesentlich schwieriger*). In diesem Falle ist $x_i' \neq c\cdot x_i$, sondern jetzt ist:

$$x' = x_i\cdot(A_i - 1)' = c\,\frac{(B-1)(1+\eta_0\cdot x_i)}{\eta_0} - a\,\frac{(x_i-1)}{\eta_0}$$

$$x_a' = x_a\,(1 + (A_a - 1)')$$
$$= x_a\,1 + c\,\frac{(B-1)(1-\eta_0+x_a)}{\eta_0\cdot x_a} - a\,\frac{(1-\eta_0)}{\eta_0\cdot x_a}\,.$$

Die Konzentration der Ionen am Anfang des Beladungsvorgangs ist jetzt:

$$x_a = \frac{2\,c\,(B-1)\cdot\eta_0\,(1+x_i) - 2\cdot a\cdot\eta_0\,(x_i-1)}{2\,c\,(B-1) + \eta_0 - 2\,a\,(1-\eta_0)}\,.$$

Wegen der Erhöhung der elektrischen Feldstärke vor dem ersten Netz gegenüber der vor dem zweiten durch die im Zwischenraum sich befindenden Ladungsträger war aber:

$$A_a - 1 = A_i - 1 + \frac{a\cdot(x_i-1)}{c\cdot(B-1)} = \frac{1}{\eta_0 x_i} + \frac{a\,(x-1)}{\eta_0\,c\,(B-1)\,x_i}$$

und damit ist auch

$$x_a = \frac{c\,(B-1)\cdot x_i\,(1-\eta_0)}{c\,(B-1) + a\,(x_i-1)}\,.$$

Aus beiden Gleichungen läßt sich dann ermitteln:

$$c\,(B-1) = \frac{a\,(x_i^2\,\eta_0 - x_i\,\eta_0\,(2-\eta_0) + 1 - \eta_0) - x_i\,\eta_0\,1/2\cdot(1-\eta_0)}{2\,(x_i\,(1-2\,\eta_0) - \eta_0)}$$
$$- \sqrt{\left(\frac{a\,(x_i^2\,\eta_0 - x_i\,\eta_0\,(2-\eta_0) + 1 - \eta_0) - x_i\,\eta_0\,1/2\,(1-\eta_0)}{2\,(x_i\,(1-2\,n) - n)}\right)^2 - \frac{a^2\,(x_i-1)^2}{x\,(1-2\,\eta_0) - \eta_0}}\,.$$

Durch Einsetzen von Buchstaben für einzelne Gruppen erhält man:

$$c\,(B-1)\cdot 2\,E = A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\,.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\left(A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\right)\cdot\left(-c + \frac{(B-1)'}{B-1} + \frac{E'}{E}\right)$$
$$= A' - \frac{A'\,A - 4\,D'\,DE - 2\,D^2\,E'}{\sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}}\,.$$

Hierin ist:

$$\frac{(B-1)'}{B-1} = \frac{c}{2} + \frac{A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}}{4\,E}$$
$$- \frac{\left(A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\right)a\,x_i\,(1-\eta_0)}{A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E} + 2\,DE}\,.$$

Deshalb ist:

$$c = \frac{A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}}{2\,E} + 2\,\frac{E'}{E}$$
$$- 2\,\frac{\left(A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\right)a\,x_i\,(1-\eta_0)}{A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E} + 2\,DE}$$
$$- \frac{A'}{\left(A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\right)}$$
$$+ \frac{A'\,A - 4\,D'\,DE - 2\,D^2\,E'}{\sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\left(A - \sqrt{A^2 - 4\,D^2\,E}\right)}\,.$$

*) Einzelheiten sollen einer 2. Mitteilung vorbehalten bleiben.

Da $c' = -c^2$ ist, ist auch, wenn man $c = K$ setzt:

$$c^2 = -cK = K'$$

oder

$$K^2 = -K'.$$

In dem Wert K sind nur noch die beiden Variabeln x_i und η_0 enthalten. Es läßt sich also für jede eine Konzentration der Ionen zu Anfang des Beladungsvorganges deren Ausnützung bei der Beladung der Teilchen rechnerisch ermitteln.

Wie man leicht sehen kann, ist:

$$A - \sqrt{A^2 - 4D^2E} = (x_i\eta_0 + a(x_i - 1))\frac{2E}{1 + \eta_0 x} = \left(2a(x_i - 1) - \frac{\eta_0'}{\eta_0}\right)\frac{E}{1 + \eta_0 x_i}$$

oder

$$\eta_0' = -2\eta_0^2 x_i'$$

und

$$(A - \sqrt{A^2 - 4D^2E})' = (x_i''\eta_0 - 2x_i' 2\eta_0^2 + D')\frac{2E}{1 - \eta_0 x_i} + [2E'(1 - \eta_0 x_i) + x_i'(\eta_0 - 2x_i\eta_0^2)] \cdot \frac{(x_i'\eta_0 + D)}{(1 - \eta_0 x_i)^2}.$$

Die übrigen Ableitungen sind leicht zu ermitteln.

Zusammenfassung

Die Rechnung ergibt, daß der Wirkungsgrad der Ausnutzung der Luftionen bei der Beladung von kleinsten Partikelchen nicht beliebig groß gemacht werden kann, sondern daß er nicht über den Betrag $1/2 \cdot \sqrt{2}$ hinausgehen kann. Dieser wird besonders bei kleinen Teilchenkonzentrationen nur durch sehr große Beladungszeiten möglich. Will man die Beladung innerhalb kürzerer Zeit abschließen, dann ist das nur auf Kosten des Wirkungsgrades möglich. Aus der Rechnung ist ohne weiteres ersichtlich, daß auch für kleinste Teilchen bei den technischen Elektrofiltern die Ausnutzung der Beladungsionen äußerst gering ist.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus der Wintershall AG., Flotationslabor Kaliwerk Neuhof, Kreis Fulda

Einfluß der Lösungsenthalpie auf die Flotierbarkeit von löslichen Salzen

Diskussion zu einer neuen Theorie von *J. Rogers* und *J. H. Schulman* „Über den Mechanismus der selektiven Flotation"

Von A. Singewald

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 13. Oktober 1958)

Eine kürzlich auf dem II. Internat. Kongreß für Oberflächenaktivität veröffentlichte Theorie (1, 2) führt die selektive Adsorption von Flotationssammlern an Grenzflächen von Salzkristallen, welche in ihren gesättigten Lösungen zum Zwecke der Flotation dispergiert sind, auf den Grad der Haftfestigkeit von Wassermolekülen der umgebenden Lösung an den Mineraloberflächen und auf die Hydratisierung der polaren Gruppe des amphiphatischen Sammlermoleküls zurück. Die um den Kristall errichtete „Wasserbarriere" soll nur dann *überhaupt* durch Sammler zu überwinden sein, wenn die Lösungsenthalpie ($\Delta_L H$) des betr. Salzes als Summe von Ionenhydratationsenthalpie ($\Delta_H H$) und Gitterenergie A_Φ positiv ist. Die *selektive* Sammlerwirkung unterschiedlicher Sammlertypen soll schließlich von der Größe der positiven Lösungsenthalpie des jeweiligen Salzes abhängen. Diese Theorie wird damit begründet daß für [1] $\Delta_H H + A_\Phi = \Delta_L H < 0$ eine positive fühlbare Reaktionswärme „beim Auflösen" eines Salzes in Wasser eine ganz besonders „feste Adhäsion (!) der H_2O-Molekel an den Kristallflächen" anzeigen soll.

Wegen des Interesses zur allgemeinen Aufklärung des Schaumschwimmverfahrens (3, 4) und dessen umfangreicher technischer Anwendung, besonders in der Kaliindustrie (5, 6), wurde die obige Regel anhand von eigenen Flotationsversuchen (7) mit Salzen, die bei verschiedener Temperatur eindeutig verschiedene Vorzeichen der Lösungsenthalpie aufweisen, überprüft, da sich außer grundsätzlichen theoretischen Bedenken u. a. schon an dem von *Rogers* und *Schulman* gewählten Schlüsselbeispiel der obigen „Hydratationstheorie" ein Fehler erkennen ließ. Hier wurde behauptet, daß das erst über 65° stabile NaJ, welches (angeblich) bei Flotationsversuchen ($> 70°$) nicht schwamm, deshalb nicht flotierbar sei, weil diese Substanz eine negative Lösungsenthalpie besitze ($\Delta_L H = -1{,}4$ kcal. mol^{-1}). Dieser Wert ist aber nur auf 18° bezogen, also auf eine Temperatur, bei der NaJ gar nicht existent ist, sondern

Tabelle 1

Substanz und Umwandlungspunkt	Bei Versuchstemperatur [°C]		Flotierbarkeit*)	$\Delta_L H$
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (Bittersalz)	20	stabil	keine bis schlechte (I–V)	positiv
⇵ 65°				
$MgSO_4 \cdot 1\ H_2O$ (Kieserit) + $6\ H_2O$	80	stabil	sehr gute (V)	negativ
„ „ „	20	instabil	sehr gute (V)**)	(negativ)
$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (Glaubersalz)	22	stabil	keine o. s. schlecht (I–V)	stark positiv
⇵ 35°				
Na_2SO_4 (Thenardit) + $10\ H_2O$	40	stabil	gute (II)	negativ
„ „	22	instabil	keine***)	(negativ)
$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Gips)	20	stabil	sehr gute (I)	positiv
⇵ 34°				
$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Gips)	40 u. 50	stabil	sehr gute (I)	negativ
⇵ 63°				
$CaSO_4$ (Anhydrit) + $2\ H_2O$	20	instabil	gute**) (IV)	(negativv)
„ „	75	stabil	gute (IV)	negativ

*) Sammler: Alkylamine (I), Alkylsulfate und -sulfonate (II), Alkylarylsulfate (III), Ölsäure (IV), Oxystearin-, säuresulfat (V).

**) Geringe Hydratbildungsgeschwindigkeit, daher auch außerhalb des Existenzgebites flotierbar.

***) Wegen sehr schnellem Hydratisierungsprozeß erfolgt Abbindevorgang unter Klümpchenbildung, dann mangelhafte oder keine Flotation mehr.

Die Fälle **) und ***) zeigen auf, daß einige Fehlergebnisse von *Rogers* und *Schulman* vermieden worden wären, wenn in den entsprechenden Gleichgewichtslaugen und nicht ausgerechnet für schnell abbindende Salze in für diese ungesättigten Lösungen gearbeitet worden wäre.

beim Einbringen in Wasser sich stets zunächst ins $NaJ \cdot 2\ H_2O$ umwandelt und dann erst löst. D. h., die Lösungsenthalpie des NaJ ist bei dieser Temperatur unterhalb des Existenzgebietes gegeben durch

$$(\Delta_L H)_{NaJ \cdot 2H_2O} + \Delta_K H = (\Delta_L H)_{NaJ}$$

(mit K = Kristallwasseranlagerung
$NaJ + 2\ H_2O \rightarrow NaJ \cdot 2\ H_2O$)

zu

$$+ 3{,}9 + (-5{,}3) = -1{,}4\ \text{Kcal. mol}^{-1}$$

[Werte nach (8)].

Da jedoch oberhalb von 65° das NaJ stabiler Bodenkörper ist, fällt die Hydratbildungsenthalpie $\Delta_K H$ fort und eine *positive* Lösungsenthalpie ist zu erwarten, wie es auch der in diesem Bereich positive Temperaturkoeffizient der NaJ-Löslichkeit gemäß dem *van t'Hoff-Le Chatelier*schen Prinzip verlangt. Ähnlich wie für dieses Schlüsselbeispiel der neuen Theorie ein falscher kalorischer Wert (18°) mit dem Flotationsergebnis von 70° verglichen wurde, stellen aber noch weitere fehl bezogene Lösungsenthalpien und Flotationsergebnisse in Nichtgleichgewichtslösungen die gesamte neue Flotationstheorie in Frage.

Eigene Flotationen mit Salzen, die nun wirklich eindeutig in je einer Modifikation mit positiver und, nach Wechsel des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, mit negativer Lösungsenthalpie auftreten, bestätigten unsere Zweifel (s. Tabelle).

Grundsätzlich bleibt festzustellen, daß die Lösungsenthalpie, als eine von der Gitterenergie nach der Gleichung von *Fajans* [1] abhängige Größe, die experimentell aus der Integrierung über die Abtrennungsarbeiten (9) einer großen Anzahl ursprünglich im *Innern* eines Kristalles angeordneten Gitterbausteine ermittelt wird, keine Aussagen über die *Oberflächenenergien* von Mineralien mit willkürlichen Bruchflächen erlaubt, auf die es aber bei der Betrachtung von Adsorptionsvorgängen ankommt.

Auch die zur Ermittlung des Einflusses verschieden starker Ionenhydratisierung auf unterschiedliche Typen von amphiphatischen Sammlern auf diversen Salzlösungen durchgeführten *Langmuir*trog-Messungen und ihre Deutung in einem Mechanismus der selektiven Hydratisierung der Flotationssammler können nicht zweifelsfrei hingenommen werden. Wenn nämlich der etwas geringere Flächenbedarf von Alkylsulfonatfilmen auf KCe- gegenüber auf NaCl-Lösungen die selektive Flotation von KCl mit diesen Reagenzien aufklären soll, so hätten sich bei den analogen Schubmessungen mit aliphatischen Aminen nicht ausgerechnet völlig gleiche π/F-Diagramme für alle Alkalihalogenide ergeben dürfen – wenn man bedenkt, wie erfolgreich doch die Trennung von KCl und NaCl gerade mit primären Alkylaminen sogar großtechnisch betrieben wird. [Daß diese übrigens mit Konzentrationen *oberhalb* der kritischen Micellkonzentration ausgezeichnet verläuft, steht nach eigenen Erfahrungen (4) im Gegensatz zur Meinung von *Rogers* und *Schulman*.]

Schließlich erhebt sich die Frage, ob es erlaubt ist, daß diese Autoren mit der neuen Theorie bei derartig fraglichen Ergebnissen den Einfluß einer Epitaxie, d. h. Strukturverwandtschaft zwischen Mineral und Sammler (3), glatt ablehnen, wenn sie gleichzeitig aus Filmdruckmessungen schließen, daß für die Flotation kondensierte Filme notwendig sind, die „in ihrer Anordnung den Gegenionen der Kristalloberfläche analog" sein sollen?

Schrifttum

1) *Rogers, J.* u. *J. H. Schulman*, Preprint of IInd Internat. Conf. of Surface Activity London (1957) Vol. II, S. 330–338.

2) *Rogers, J.*, Bull. Inst. Mining Metall **607**, 439–452 (1957).

3) *Bachmann, R.*, Erzmetall **8**, Beiheft, 109–116 (1955).

4) *Singewald, A.*, Diss. TU Berlin (1957), Druck: Kaliforschungsinstitut Hannover.

5) *Rüsberg, E.*, Chem.-Ing. Techn. **27**, 1–4 (1955).

6) *Autenrieth, H.* in: *Winnacker-Küchler* Chem. Technologie, Bd. 1, S. 453–456: Anorg. Technolog. I (München 1958).

7) *Singewald, A.*, Ausführliche Stellungsnahme zu der Theorie von *Rogers* und *Schulman* erscheint demnächst in Erzmetall (März 1959).

8) *Thomsen, J.*, Chemikerkalender, 3. Teil, S. 463 bis 465 u. 491–492 (Berlin 1930).

9) *Stranski, I. N.*, Z. phys. Chem. A **142**, 453 (1929) u. Z. anorg. Chem. **252**, 241 (1944).

Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover

Zur Kinetik der durch Zinkdiäthyldithiocarbaminat beschleunigten Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel

Von Walter Scheele, Klaus Birghan und Gerhard Schlüter

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1958)

I. Vor einiger Zeit berichteten wir über die Ergebnisse einer kinetischen Untersuchung der durch Zinkdiäthyldithiocarbaminat (ZnDC) beschleunigten Vulkanisationen des Naturkautschuks (NK) durch Schwefel (1). Die Abnahme der Konzentration des Schwefels war bei Anwesenheit hinreichenden sowie überschüssigen ZnDC-Gehaltes bei allen Temperaturen und über einen Umsatzbereich von 75–80% ein Vorgang von 0. Ordnung; jedoch verringerte sich der Bereich, innerhalb dessen die Schwefelabnahme dem Zeitgesetz 0. Ordnung folgt, um so mehr, je weiter der ZnDC-Gehalt unter seinen für einen vollständigen Umsatz des Schwefels nach 0. Ordnung erforderlichen Betrag von etwa 0,5 Mol je Mol S_8 erniedrigt wurde. Dabei blieb die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme, solange sie der 0. Ordnung gehorcht, konstant und erwies sich somit als vom ZnDC-Gehalt unabhängig.

Bezüglich einer Deutung der Schwefelabnahme nach 0. Ordnung sind wir zurückhaltend gewesen, da eine Untersuchung der Verhältnisse bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Schwefels noch nicht vorlag. Jedoch sei betont, daß die von *J. van Alphen* (2) gegebene Erklärung, wonach das Abreagieren des Schwefels über seine gesättigte Lösung in NK die Ursache für den Verlauf nach 0. Ordnung sein soll, wohl nicht zutreffen kann, da die Konzentration des Schwefels in unseren Versuchen bei allen Temperaturen noch unterhalb der Sättigungskonzentration lag (3).

Die Erfahrung hat uns gelehrt, daß Vulkanisationsreaktionen komplexer Natur sind, was sich darin ausdrückt, daß man zumeist zwischen Reaktionsordnung in bezug auf Zeit und Konzentration des Reaktanten unterscheiden muß und sich genötigt sieht, die Kinetik im Hinblick auf die Konzentration eines jeden Reaktanten unter Konstanthalten einer Überschußkonzentration aller übrigen Reaktionsteilnehmer zu untersuchen. So beschäftigten wir uns denn auch in vorliegendem Fall mit der Messung der Geschwindigkeit der Schwefelabnahme bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Schwefels und wählten wegen der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Schwefelabnahme vom ZnDC-Gehalt im Bereich 0. Ordnung ein molares Verhältnis $S_8 : ZnDC = 1 : 1$, das also bei allen Anfangskonzentrationen des Schwefels vorlag.

II. Obwohl sowohl die Abnahme des ZnDC-Gehaltes als auch der zeitliche Anstieg der Vernetzung (reziproke Gleichgewichtsquellung), bei welchen Vorgängen die Kinetik infolge verzögerten Einsetzens komplizierter ist, ebenfalls gemessen wurden, beschränken wir uns vorerst auf die Wiedergabe und Erörterung der Kinetik der Schwefelabnahme.

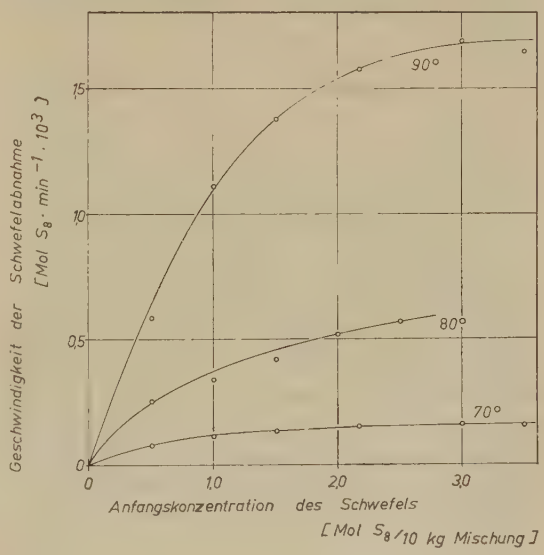


Abb. 1. Vgl. Text

Mit Abb. 1 (Ordinate: Mole S_8 in 10 kg NK-Mischung; Abszisse: Vulkanisationszeit in min) zeigen wir die Abnahme der Konzentration des Schwefels bei 90 °C und verschiedenen Anfangskonzentrationen. Man sieht, daß die Schwefelabnahme im weitaus größten Bereich der Umsetzung dem Zeitgesetz 0. Ordnung gehorcht. Obwohl aber in allen Fällen ZnDC im Überschuß ist, treten gegen Ende der Vulkanisation Abweichungen vom Zeitgesetz 0. Ordnung in Richtung geringerer Geschwindigkeiten auf. Sie machen sich nach um so kleineren Umsätzen bemerkbar, je größer die Anfangskonzentration des Schwefels ist. Deutlich erkennt man aber auch an der mit steigender Anfangskonzentration zunehmenden Neigung der linearen Teile der Kurven die sehr wichtige Tatsache, daß die Ge-

schwindigkeit der Schwefelabnahme eine Funktion der Anfangskonzentration des Schwefels ist und insbesondere mit ihr zunimmt.

Abb. 2, in der die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme über der Anfangskonzentration des Schwefels aufgetragen ist, zeigt die Verhältnisse bei den Temperaturen 70, 80 und 90 °C. Es ergeben sich Kurven konvexer Krümmung gegen die Ordinate, d. h. der Geschwindigkeitszuwachs nimmt mit steigender Anfangskonzentration ab und wird endlich gleich null, möglicherweise weil dann die Löslichkeit des Schwefels in NK überschritten wird.

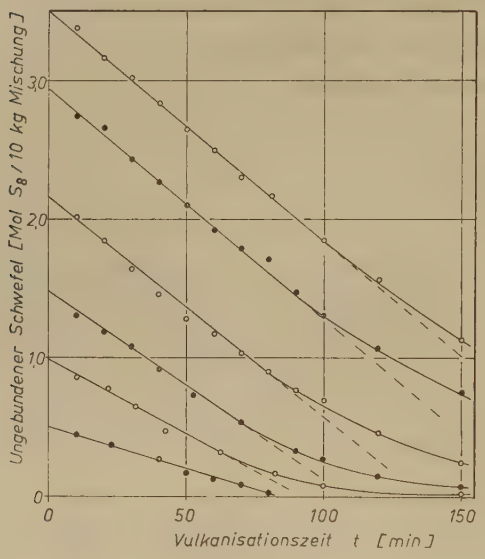


Abb. 2. Vgl. Text

In dem mit Abb. 2 zum Ausdruck kommenden Tatbestand erblicken wir abermals einen Beweis dafür, daß die von *J. van Alphen* geäußerte Deutung der Schwefelabnahme nach 0. Ordnung nicht richtig sein kann. Wenn nämlich das Vorliegen des Schwefels in gesättigter Lösung die Ursache für sein Abreagieren nach 0. Ordnung wäre, dann sollte die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme doch wohl von der Anfangskonzentration unabhängig sein; und jedenfalls sollten sich jene Abweichungen vom Verlauf nach 0. Ordnung mit der Anfangskonzentration des Schwefels zu höheren Umsätzen verschieben; doch ist das Gegenteil der Fall.

III. Zu dem Versuch einer keinesfalls einfachen Deutung der mit Abb. 1 und 2 vorgeführten kinetischen Verhältnisse mögen einige qualitative Beobachtungen herangezogen werden: Sofern Schwefel im Überschuß ist, beobachtet man, daß die Vulkanisate immer dann transparent werden, wenn die Schwefelabnahme von 0. Ordnung abzuweichen beginnt; ist aber ZnDC im Überschuß, dann sind die Vulkanisate auch nach praktisch völligem Abreagieren des Schwefels trübe. Daraus muß man folgern, daß ZnDC unter den Bedingungen der Vulkanisation nur sehr beschränkt in NK löslich sein kann.

Es möge nun gezeigt werden, wie man unter der Annahme eines Ablaufs der Vulkanisation in homogener Phase über eine Zwischenverbindung (ZV) sowie bei Berücksichtigung konstanter ZnDC-Konzentration (gesättigte Lösung) annähernde Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt, wenn man unterstellt, die Reaktion von ZV mit NK verlaufe mit annähernd gleicher Geschwindigkeit wie die Bildung von ZV, in welchem Falle man das Stationärprinzip von *M. Bodenstein* (4) einer Durchrechnung zugrunde zu legen hat. Damit würden zunächst einmal wegen $d(ZV)/dt = 0$ und damit $(ZV) = \text{const}$ (und sehr klein) sowie bei Berücksichtigung von $(\text{ZnDC}) = \text{const}$ sowohl die Schwefelabnahme nach 0. Ordnung (jedenfalls in größerem Bereich der Umsetzung) als auch die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Schwefelabnahme vom Dithiocarbaminatgehalt eine Erklärung finden.

Bezüglich der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Schwefelabnahme von der Anfangskonzentration ergibt sich weiterhin folgendes:

a) Es besteht ein Gleichgewicht zwischen gelöstem ZnDC und seinem Bodenkörper.

$$[\text{ZnDC}] \rightleftarrows (\text{ZnDC}) . \qquad [1]$$

b) Der gelöste Anteil des ZnDC reagiert mit Schwefel zu einer Zwischenverbindung

$$(\text{ZnDC}) + (\text{S}_8) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (ZV) . \qquad [2]$$

c) ZV setzt sich mit Naturkautschuk zum Vulkanisat um

$$(ZV) + (NK) \xrightarrow{k_3} \text{Vulkanisat} . \qquad [3]$$

Für die Bildung von ZV erhält man unter Heranziehung des Stationärprinzips

$$d(ZV)/dt = k_1(\text{ZnDC})(\text{S}_8) - k_2(ZV) - k_3(ZV)(NK) \quad [4]$$

und

$$d(ZV)/dt = 0 . \qquad [5]$$

Mit $(\text{S}_8)_0 =$ Anfangskonzentration des Schwefels und daher

$$(\text{S}_8) = (\text{S}_8)_0 - (ZV)$$

erhält man

$$k_1(\text{ZnDC})[(\text{S}_8)_0 - (ZV)] - k_2(ZV) - k_3(ZV)(NK) = 0 \quad [6]$$

und daraus

$$(ZV) = \frac{k_1(\text{ZnDC})(\text{S}_8)_0}{k_1(\text{ZnDC}) + k_2 + k_3(NK)} . \qquad [7]$$

Für die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme ergibt sich dann unter Heranziehen von [3]

$$-d(\text{S})/dt = (ZV)(NK)$$

und

$$-d(\text{S})/dt = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot (\text{ZnDC}) \cdot (\text{S}_8)_0 \cdot (NK)}{k_1(\text{ZnDC}) + k_2 + k_3(NK)} . \qquad [8]$$

Da (NK) und (ZnDC) als konstant angesehen werden müssen, weil der Kautschuk in großem Überschuß ist und das Dithiocarbaminat in gesättigter Lösung vorliegt, drückt [8] tatsächlich eine Zunahme der Geschwindigkeit mit der Anfangskonzentration aus, freilich eine lineare, während experimentell eine Abnahme des Geschwindigkeitszuwachses mit der Anfangskonzentration des Schwefels gefunden wurde. Doch muß man bedenken, daß die angestellten Überlegungen und Rechnungen die Verhältnisse im allgemeinen nur in den Anfangsbereichen gut darzustellen gestatten; und das gilt auch für andere, formal ähnlich gelagerte Reaktionen [5].

Es sei noch vermerkt, daß man zu grundsätzlich den gleichen Aussagen gelangt, wenn man annimmt, [3] sei geschwindigkeitsbestimmend, so daß man die Konzentration von ZV aus dem Gleichgewicht [2] zu berechnen hat.

Schrifttum

1) *Scheele, W.* u. *Kl. Birghan*, Kautschuk u. Gummi **10**, WT 214–222 (1957) sowie Rubb. Chem. Techn. **31**, 301–314 (1958).

2) *Alphen, J. van*, Angew. Chem. **66**, 197 (1954).

3) Die Löslichkeit des Schwefels in *NK* beträgt bei 70 und 80 °C 4,0 bzw. 5,5 g in 100 g *NK*, wie sich aus Messungen von *S. E. Bressler* u. Mitarb. [Rubb. Chem. Techn. **29**, 946 (1956)] durch Interpolation ergibt.

4) Vgl. dazu *C. N. Hinshelwood*, The Kinetics of Chemical Change, S. 102ff. (Oxford 1955), sowie *K. J. Laidler*, Chemical Kinetics, S. 280ff. (New York, Toronto, London 1950).

5) *Laidler, K. J.*, loc. cit. (4), S. 274ff.

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Beprechung vorbehalten)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage System-Nr. 42: **Zirkonium** XXXVII, 448 Seiten mit 57 Abbildungen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 261,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage System-Nr. 43: **Hafnium**, Ergänzungsband. II, 23 Seiten mit 1 Abbildung (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 17,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 45: **Germanium**, Ergänzungsband. XLIV, 576 Seiten mit 290 Abbildungen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 332,—.

Hagen, H.-Maximiliansau: **Polyäthylen und andere Polyolefine.** XII, 224 Seiten mit 55 Abbildungen und 33 Tabellen (Hamburg 1958, Verlag Brunke Garrels). Preis: geb. DM 22,—.

Herzberger, M.-Rochester N. Y.: **Modern Geometrical Optics** (Pure and Applied Mathematics, Vol. 8) XII, 504 Seiten. (New York 1958, Interscience Publishers, Inc.). Ohne Preisangabe.

Martell, A. E.-Clark University und M. Calvin-University of California: **Die Chemie der Metallchelat-Verbindungen.** Übersetzt von G. Specker-Dortmund. VIII, 576 Seiten mit 140 Abbildungen und 81 Tabellen (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 47,—.

Millman, J.-New York: **Vacuum-tube and Semiconductor Electronics.** IX, 644 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York–Toronto–London 1958, McGraw-Hill Book Corporation). Preis: geb. 77s 6d.

Seel, F.-Stuttgart: **Atombau und chemische Bindung.** 2. Auflage. VII, 71 Seiten mit 45 Abbildungen und 6 Tabellen (Stuttgart 1958, F. Enke Verlag). Preis: kart. DM 8,—.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Green, J. H. S.* **Robert Brown (1773–1858) und die „Brownsche Bewegung". (Research **11**, 290 bis 291, 1958.)

Würdigung des Lebenswerkes von *R. Brown* mit kurzer Behandlung von Wesen, Interpretation und historischer Entwicklung des Terminus „*Brown*sche Bewegung". *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Jaffé, J.* u. *J. M. Loutz* (Université libre de Bruxelles, Belgien). **Ein Beitrag zur Erforschung hochpolymerer Stoffe mit Hilfe der Grenzflächen-Viskosimetrie. (J. Polymer Sci. **29**, 381–397, 1958.)

Die Untersuchung der Eigenschaften monomolekularer Schichten gestattet Aussagen über Größe, Gestalt und mitunter auch Struktur der Moleküle, wie z. B. die Anwendung der Grenzflächen-Osmometrie Molekulargewichte liefert, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen klassischer Methoden sind. Besonders erfolgreich war die Anwendung dieser Methode auf Proteine. Weniger befriedigend ist die Übereinstimmung bei synthetischen Makromolekülen. Allgemein soll sich die Übereinstimmung mit zunehmender Steifheit der Moleküle verschlechtern. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Fälle gegenübergestellt: ein Makromolekül von genügender Steifheit und zwei andere mehr oder weniger flexibel. Zur Bestimmung der Molekulargewichte wird als eine neue Methode die sog. Grenzflächenviskosimetrie vorgeschlagen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Case, L. C.* (School of Chem. and Metallurgica, Engineering, Purdue University, Lafayette, Ind., USA). **Molekulare Verteilungen bei der Polykondensation von verschiedenen Monomeren. II. Lineare Verteilungen. (J. Polymer Sci. **29**, 455–495, 1958.)

Es wird ein allgemein anwendbares Verfahren zur Behandlung molekularer Verteilungen entwickelt, wie sie bei der linearen Polykondensation von mehr als einem Monomeren entsteht. Die tatsächlich auftretenden Verteilungen sind sehr komplexer Natur und lassen sich gewöhnlich nur durch Reihen darstellen. Eine Methode zur unmittelbaren Ableitung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes und zur Bestimmung von Normierungsfaktoren wird erläutert. Eine Anzahl von Verteilungen werden ausführlicher behandelt. Folgende Ergebnisse werden erhalten: Die Verteilung bei der Selbstkondensation von AB ist nur dann mit der bei der Kondensation von AA mit BB identisch, wenn alle Partner identische Molekulargewichte haben und wenn äquivalente Mengen von AA und BB verwendet wurden. Bei der Kondensation von AA mit BB ist die Molekulargewichtsverteilung um so breiter, je ungleicher das Verhältnis der Partner ist oder je größer der Unterschied im Molekulargewicht. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Ryšánek, A.* (Macromolecular Res. Inst., Brünn, Tschechoslowakei). **Ein Beitrag zur Theorie der Emulsions-Polymerisation. (J. Polymer Sci. **29**, 557–563, 1958.)

Die Polymerisationsumsatzkurve wurde für die Emulsionspolymerisation in Gegenwart hemmender Substanzen bestimmt. Es wurde angenommen, daß die aktive Konzentration des Monomeren in der Nachbarschaft des wachsenden Radikals konstant

bleibt, während die Anzahl der reagierenden Teilchen variiert wurde. Die aktive Konzentration des Inhibitors in der Nachbarschaft des reagierenden Radikals wurde während der Polymerisation als konstant angenommen. Es wurde eine allgemeine Beziehung abgeleitet für die Konzentrationsabnahme des Monomeren. Die Grenzfälle dieser Gleichung werden diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Glueckauf, E.* (Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks., Großbritannien). **Theorie der Chromatographie. 11. Anreicherung von Isotopen durch Chromatographie. (Trans. Far. Soc. **54,** 1203–1205, 1958.)

Es wird gezeigt, daß die mit Hilfe der Elutionschromatographie erhaltenen Daten der Isotopentrennung durch lineares Auftragen des log des lokalen Trennungskoeffizienten als Ordinate gegen die Fraktion der eluierten Mischung auf einem Wahrscheinlichkeitsmaßstab als Abszisse dargestellt werden können. Der Gradient der aufgetragenen Funktion hat den Wert $\delta \sqrt{N}$, wobei N die Anzahl der theoretischen Kolonnenböden ist – sie ergibt sich aus der Gestalt der Elutionskurve – und δ der Trennungsfaktor minus eins.

Die beschriebene Methode wurde auf die von *Betts, Harris* u. *Stevenson* durchgeführten ^{24}Na-^{22}Na-Trennungen angewandt. Die gefundenen δ-Werte werden für verschiedene Temperaturen angegeben, für die Isotopenaustauschwärme resultiert ein Wert von 0,4 cal/Mol.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Staehelin, M.* (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Über den Aufbaumechanismus der Virusnukleinsäure. (Biochim. Biophys. Acta **29,** 43–46, 1958.)

Die Untersuchung der Inkorporation von ^{32}P in die Nukleinsäuren des TMV und des Gelbe-Rüben-Mosaikvirus durch Abbau der RNS zu 5′-Nukleotiden mit Schlangengift-Phosphodiesterase und zu 2′- und 3′-Nukleotiden mit Alkali wird beschrieben. Wenn infizierte Tabakblätter nur zur Zeit des maximalen Viruswachstums mit ^{32}P inkorporiert werden, findet man, daß die 5′-Nukleotide stark schwankende Radioaktivität zeigen, während die 2′- und 3′-Nukleotide gleichmäßig indiziert sind. Es wird geschlossen, daß die Nukleinsäuren dieser Viren aus 5′-Nukleotiden aufgebaut werden und daß keine quantitativ bevorzugte Aneinanderreihung der Nukleotide vorliegt. Unterschiede in Purin- und Pyrimidin-Gehalt der Nukleotide deuten an, daß die 5′-Nukleotide nicht aus gewöhnlichen phosphathaltigen Vorstufen gebildet sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bird, G. R.* (Dept. of Chem., The Rice Inst. Houston, Texas Children's Cancer Res. Foundation, Boston, Mass., USA). **Strömungsdichroismus in polymeren Lösungen. Auswertung der Meßergebnisse. (J. chem. Phys. **28,** 1155–1158, 1958.)

Es wurde der Strömungsdichroismus von Lösungen hochpolymerer Stoffe untersucht, indem man die Lösungen durch eigens für diese Versuche hergestellte Ultrarotzellen fließen ließ. Die Berechnung der Orientierung und des Dichroismus als Funktion des Strömungsgradienten hat eine gewisse formale Ähnlichkeit mit der Auswertung der Strömungsdoppelbrechung, jedoch sind beide Methoden nicht identisch. Die vorliegende Auswertung gilt für ellipsoidförmige Partikel, die tabellierten Werte sind für den Grenzfall, daß das Achsenverhältnis sehr groß ist und damit die Partikel als Stäbchen angesehen werden können, gültig.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Broersma, S.* (Dept. of Physics, Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Die Gesetze von Stokes und Einstein bei uneinheitlichem Viskositätsverhalten. (J. chem. Phys. **28,** 1158–1168, 1958.)

Es werden die Gleichungen der Hydrodynamik für den Fall, daß die Viskosität von der Entfernung zu einer in einer Flüssigkeit suspendierten Partikel mit definiertem Radius abhängt, explizit angegeben. Mit diesen Beziehungen lassen sich Voraussagen über die Diffusionskonstante des suspendierten Teilchens, über deren Einwirkungen auf die Viskosität einer Flüssigkeit und über den Übergang von Sol zu Gel machen. Experimentelle Daten über magnetische Relaxationszeiten von Protonen diamagnetischer Lösungen und die Selbstdiffusion von Protonen und Lösungsmittelmolekül werden diskutiert. Zum Schluß wird der Effekt der Gleitung behandelt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Burnett, G. M., R. S. Lehrle, D. W. Ovenall* u. *F. W. Peaker* (Chem. Dept., Univ. of Birmingham, Großbritannien). **Partikelgröße und Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation: Ein Vergleich von elektronenmikroskopischen und Lichtstreuungs-Daten. (J. Polymer Sci. **29,** 417–423, 1958.)

Die Partikelzahl in einer Emulsionslatex wurde mit Hilfe eines normalen Lichtstreuungsapparates bestimmt. Es wird gezeigt, daß die so erhaltenen Werte in guter Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Daten stehen, die entweder durch direktes Auszählen oder durch Ausmessung der Teilchendimensionen gewonnen wurden. Für die Emulsionspolymerisation des Styrols liefern die in sich übereinstimmenden Werte aus Lichtstreuung und Elektronenmikroskopie für die Kettenwachstumskonstante einen Wert von 60 $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Volkenstein, M. V.* (Inst. of Macromolecular Compounds, Academy of Science of the U.S.S.R., Leningrad, Rußland). **Über die Statistik der Konfigurationen von polymeren Ketten. (J. Polymer Sci. **29,** 441–454, 1958.)

Es werden Ergebnisse von Berechnungen mitgeteilt, die die Dimensionen, die Dipolmomente und die optische Anisotropie von Molekülketten mit den Bedingungen der inneren Rotation und der Stereoisomerie in Verbindung bringen. Isotaktische und syndiotaktische Ketten werden untersucht. Die Grundgedanken der entwickelten mathematischen Methoden werden dargelegt. Die Berechnungen werden nach üblichen Näherungsverfahren ausgeführt unter der Annahme, daß eine unabhängige Rotation um die Nachbarbindungen vorausgesetzt werden kann. In der nächsten Näherung wird die wechselseitige Beziehung der inneren Rotation innerhalb der Monomer-Bausteine und zwischen diesen in Betracht gezogen. Beim Vergleich von Theorie und Experiment hat es sich gezeigt, daß die Dimensionen und die optische Anisotropie des Polyisobutylenmoleküls durch die Untersuchung seiner Konfiguration im kristallinen Zustand verständlich gemacht werden kann. Der Effekt des ausgeschlossenen Volumens bei verzweigten Ketten und sein Einfluß auf die Dissymmetrie der Lichtstreuung werden untersucht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Weiss, J.* (Univ. of Durham, King's Coll., Newcastle upon Tyne, Großbritannien). **Chemische Veränderungen in Polymeren bei Bestrahlung im festen Zustand. (J. Polymer Sci. **29**, 425–432, 1958.)

Die Einwirkung ionisierender Strahlung auf Polymere hat im allgemeinen einen Abbau zur Folge, in besonderen Fällen auch eine Vernetzung. Da die vom System aufgenommene Strahlungsenergie zur Ionisierung und Anregung der in ihm vorhandenen Moleküle verbraucht wird, kann man sich die Frage stellen, inwieweit die durch die Bestrahlung entstandenen Primärprodukte Anlaß zu chemischen Prozessen geben können. Die Verfasser nehmen an, daß elektronische Prozesse hierbei eine maßgebende Rolle spielen. Physikalische und chemische Daten verschiedener bestrahlter Polymere (strahlungsinduzierte elektrische Leitfähigkeit, paramagnetische Resonanz usw.) werden unter diesem Gesichtspunkt diskutiert. Auf der Grundlage der Zonentheorie der Festkörper wird versucht, eine allgemeine Darstellung über den Wirkungsmechanismus der ionisierenden Strahlung zu geben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Dulce, H.-J.* (Physiol.-chem. Inst. der Freien Univ., Berlin). **Einflüsse von Kristalloiden und hydrophilen Kolloiden auf Oxalatfällungen mit normalem Harn. (Z. physiol. Chem. **311**, 197–200, 1958.)

Die Fällung von Calciumoxalat aus Harn wird durch Kristalloide, vor allem Ca- und Mg-Salze, stark gehemmt, dagegen erwiesen sich Harnstoff und Glucose sowie Kolloide als wirkungslos. Die Anschauung von *K. Boshamer* (1947), daß sich durch Schutzkolloidverminderung im Harn Ca-oxalatsedimente bilden können, erscheint deshalb nicht vertretbar, solange keine Kolloide aufgefunden wurden, die physiologisch ausgeschieden werden und die Löslichkeit des Ca-oxalats im Harn mindestens so stark wie die Kristalloide steigern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Happel, J.* (Dept. of Chemical Engineering, New York Univ., Univ. Heights, N. Y., USA). **Viskosität von Suspensionen gleichförmiger Kugeln. (J. Appl. Phys. **28**, 1288–1292, 1957.)

Mathematische Behandlung der Viskosität von Suspensionen gleichförmiger Kugeln auf der Grundlage der *Stokes-Navier*-Gleichungen für den stationären Zustand unter Vernachlässigung von Trägheitsgliedern. Dabei wird die durch jede einzelne Kugel bedingte Störung auf eine diese umgebende, keine Reibung verursachende Hülle eingeschränkt. Der abgeleitete Ausdruck gestattet die Voraussage der Viskositätswerte konzentrierter Suspensionen aus kugelförmigen Teilchen gleicher Größe ohne Voraussetzung empirischer experimenteller Konstanten, was durch Nachprüfung unter Verwendung von Literaturdaten für einen weiten Konzentrationsbereich bestätigt werden konnte. Die sich für stark verdünnte Systeme ergebende Form weicht allerdings von der bekannten *Einstein*-Formel ab. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ishikawa, T.* (Junior Coll. of Commerce, Nagasaki, Japan). **Weitere Bemerkungen über das Viskositätsgesetz für ein ideales Gemisch. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 524–529, 1958.)

Der Autor diskutierte das Problem bereits früher (Bull. chem. Soc. Japan **25**, 38, 1952) u. a. am Beispiele des Na-K-Systems. Er revidiert nunmehr seine damalige Deutung der Ergebnisse und gibt jetzt einen beim Vergleich mit der Formel von *Drucker* u. *Kassel* (Z. phys. Chem. **76**, 367, 1911) gefundenen neuen Ausdruck an, der zur Ermittlung der Assoziationsgrade von 27 Flüssigkeiten benützt wurde. Hiermit ergab sich auch der erstaunlich hohe K-Wert für das Na-K-System als normal. Bei der Untersuchung von zwei Systemen mit verschiedenen Kristallformen, Pb—Sn und Pb—Bi, sowie von sechs aus isomorphen Verbindungen (Benzylanilin, Benzalanilin, Dibenzyl, Azobenzol und Stilben) bestehenden idealen dimeren Gemischen wurde der Nachweis der Abnahme der Atom- oder Molekelassoziation mit steigender Temperatur erbracht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Le Sota, S.* (Natl. Lead Co., Oil and Resin Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Rheologie und Viskosimetrie. (Paint Varnish Product. **47**, 60–65; Anhang 66–71; 168, 1957.)

Übersicht über Grundlagen und Terminologie als Einführung in die Viskosimetrie. In einem Anhang werden die verschiedenen gebräuchlichen Viskosimetertypen, ihre Baueinheiten, Meßbereiche und Arbeitsweisen beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Kugler, V.* (Forschungsinst. für synthetische Harz und Lacke, Pardubice, Tschechoslowakei). **Hydrolyse der Aluminium-alkoxy-chelate. (J. Polymer Sci. **29**, 637–645, 1958.)

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von an Aluminium gebundenen Acetessigestergruppen bei der Hydrolyse mit Wasser untersucht. Bei der Reaktion von 1 Mol Al-Äthylat mit 1 Mol Acetessigester soll unter anderem Aluminium-diäthoxy-monoacetessigsäure-äthylester entstehen. Hydrolisiert man diese Verbindung mit einer dem Molverhältnis $Al : H_2O = 1 : 1$ entsprechenden Wassermenge, so werden zuerst nur Äthoxygruppen umgesetzt, während die Acetessigestergruppen unverändert bleiben. Erwärmt man anschließend bis zur Zersetzungstemperatur, so werden fast alle in dem System vorliegenden, an Aluminium gebundenen Äthoxygruppen hydrolytisch abgespalten. Für den Mechanismus dieser Reaktion wird als Zwischenprodukt Aluminium-alkoxy-chelat angenommen. Die Endprodukte stellen feste, harzige Massen, von dem Verfasser „Aluminiumharz" genannt, dar. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Matyska, B.* u. *F. P. Dousek* (Inst. f. phys. Chemie, Polarographisches Inst. Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, Tschechoslowakei). **Einfluß einiger Monomeren auf die polarographische Stufe der Eisen(III)-Ionen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd. (J. Polymer Sci. **29**, 541–547, 1958.)

Bei der polarographischen Reduktion von Fe^{+++} in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd können die gebildeten Fe^{++}-Ionen wieder reoxydiert werden. Der Mechanismus verläuft über OH-Radikale, die, wenn sie z. B. durch Äthanol abgefangen werden, eine Erniedrigung der katalytischc Stufe bewirken. Zugesetzte Monomere können je nach Reaktivität, die auf diese Weise charakterisiert werden kann, die Effekte umkehren, d. h. die katalytische Stufe erhöhen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

*Bhattacharya, R. u. S. Basu (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci., 92 Upper Circular Road, Calcutta, Indien). **Lokalisierungsenergie und Reaktionsfähigkeit der Radikale bei der Vinylpolymerisation.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1223–1226, 1958.)

Die Anwendung der Lokalisierungstheorie der Reaktionsfähigkeit organischer Gruppen auf die Polymerisation führt zu der Aussage, daß der „Kopf-Schwanz-Additionsprozeß" bei der Polymerisation von Styrol, Methacrylat, Vinylacetat und Methylmethacrylat wahrscheinlich vorherrscht. Darüber hinaus wurden Änderungen der π-Elektronenenergie festgestellt, die mit der Aktivierungsenergie des Fortpflanzungsschrittes in gleicher Richtung einhergehen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Chadha, R. N. u. G. S. Misra (Dept. of Chem., Lucknow Univ., Lucknow, Indien). **Peroxyde als Initiatoren der Polymerisation von Vinylacetat.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1227–1238, 1958.)

Die Polymerisation von Vinylacetat bei 60° C mit Peroxyden als Katalysatoren wurde ohne Lösungsmittel und in Lösung untersucht. Für die lösungsmittelfreie Polymerisation wurde gefunden, daß bei sehr kleinen Peroxydkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit der Wurzel aus der Initiatorenkonzentration proportional ist. Dieses Wurzelgesetz gilt auch in benzolischer Lösung für einen weiten Initiatorkonzentrationsbereich. Zwischen Geschwindigkeit und Monomerenkonzentration konnte keine einfache Beziehung gefunden werden.

Charakteristische Parameter für jeden Katalysator wurden bestimmt und die Werte für den Kettenübertragungskoeffizienten dreier Lösungsmittel ermittelt. Weiter wurde gefunden, daß drei Nitrobenzoylperoxyde als Inhibitoren und Zimtsäureperoxyd als Verzögerungsmittel fungieren.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Brasher, D. M. u. A. H. Kingsbury (Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex, Großbritannien). **Untersuchung der Passivität von Metallen in Lösungen von Inhibitoren unter Verwendung von Tracer-Elementen. I. Die Einwirkung von neutralen Chromaten auf Eisen und Stahl.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1214–1222, 1958.)

Unter Verwendung von ^{51}Cr-induziertem Kaliumchromat konnte gezeigt werden, daß während des Eintauchens von Stahl in die Chromatlösung ein logarithmisches Wachsen eines Oxydfilms, der Chrom- und Eisenoxyde enthält, stattfindet, ähnlich der Entstehung eines Oxydfilms an der Luft. Auch das Vorhandensein einer adsorbierten Cr-haltigen Schicht wird nachgewiesen. Wahrscheinlich hält die Inhibierung so lange an, wie die Konzentration der Cr-Lösung oder die Anwesenheit der adsorbierten Schicht ein ununterbrochenes und logarithmisches Wachstum des Oxydfilms ermöglicht.

Auch das logarithmische Wachstum des Oxydfilms auf Stahl an der Luft bei Zimmertemperatur wird in dieser Arbeit untersucht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Bristow, G. M. (Royal Aircraft Establishment, Farnborough, Hants, Großbritannien). **Die Polymerisation von verschiedenen Allylmethacrylaten. I. Allylmethacrylat.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1239–1246, 1958.)

Die durch Benzoylperoxyd oder Azo-bis-isobutyronitril eingeleitete Polymerisation von verdünnten, 2–12%igen Lösungen von Allylmethacrylat in Benzol wurde untersucht. Der Exponent des Katalysators liegt bei 0,5, der des Monomeren steigt von etwa 1,0 auf ungefähr 1,4 an, wenn die Monomerenkonzentration verringert wird. Reines Allylmethacrylat wurde zu vernetzten Polymeren umgesetzt. Ein Versuch, diese Polymere in Toluol quellen zu lassen, ergab die Möglichkeit, Werte für die Reaktionsfähigkeit der Allylgruppe gegenüber der Methacrylgruppe abzuleiten. Die Reaktionsfähigkeit K steigt von 1×10^{-2} bei 45%igem Umsatz auf den 4fachen Wert bei 95%igem Umsatz.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Butler, G. B., A. Crawshaw u. W. L. Miller (Dept. of Chem., Univ. of Florida, Gainesville, Fla., USA). **Die Bildung linearer Polymere aus Dienmonomeren durch einen zyklischen Reaktionsmechanismus. I. Die Struktur von Poly-diallylammoniumhalogeniden.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3615–3618, 1958.)

Zwei der löslichen, linearen Polymere, die aus Monomeren der allgemeinen Formel $((CH_2 = CH \cdot CH_2)_2NR_2)^+ Br^-$ erhalten wurden, wurden nach bekannten Methoden abgebaut. Sowohl Polydiallylammoniumbromid wie Polydiallyldimethylammoniumbromid geben Produkte, die von der Spaltung von Piperidinringen der Polymeren herrühren. Die Ergebnisse bestätigen die schon früher für diese Polymere vorgeschlagenen Strukturen und zeigen die Eindeutigkeit des zyklischen Polymerisationsmechanismus bei der Bildung dieser Polymere.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Freudenberg, K. (Chem. Inst. der Univ., Heidelberg). **Polykondensationen bei der Bildung von Catechintanninen und Lignin.** (J. Polymer Sci. **29**, 433–439, 1958.)

Catechintannine werden bei der Einwirkung von Protonen auf Catechine durch Kondensation des Kohlenstoffatoms in 2-Stellung mit einem der Phenylringe des nächsten Moleküls gebildet. Da das Molekül bi- oder polyfunktionell ist, kann die Reaktion so lange fortschreiten, bis sie wegen der geringen Löslichkeit des Reaktionsproduktes zum Stillstand kommt. Lignin wird durch Dehydrierung von p-Hydroxyzimtalkoholen gebildet. Die entstehenden Radikale stabilisieren sich durch gegenseitige Addition, wobei verschiedenartige dimere Produkte gebildet werden. Diese sind ebenfalls Phenole und werden durch weitere Dehydrierung einer Mischpolymerisation teilweise auch einer Polymerisation unterworfen. In beiden Fällen wird aus einer einzelnen Grundsubstanz ein hochgradig unregelmäßiges, polymeres Molekül gebildet.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Hart, R. (Service de Recherches Chimiques, S. A. Photo-Produits Gevaert, Mortsel-Anvers, Belgien). **Eine neue Synthese von Polyvinylamin.** (J. Polymer Sci. **29**, 629–636, 1958.)

Durch Solvolyse von Poly-N-Vinylcarbamaten, die aus Acrylsäure synthetisiert wurden, kann man sowohl in wäßrigem Medium mit Säure oder Alkali als auch in Eisessig mit HCl oder HBr Polyvinylamin erhalten. Ein reines Präparat erhält man, wenn der Benzylester der Poly-N-Vinylcarbaminsäure mit Bromwasserstoff in Eisessig behandelt wird. Durch Elementaranalyse, Bestimmung der primären Aminogruppen nach *van Slyke* sowie

durch potentiometrische und konduktometrische Titration wird die Struktur der so dargestellten Polymere festgelegt. Es besteht Übereinstimmung zwischen allen erhaltenen Ergebnissen. Die viskosimetrischen Kurven zeigen das für Polyelektrolyte charakteristische Verhalten.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Lazár, M.* (Res. Inst. of Cables and Insulating Materials, Bratislava, Tschechoslowakei). **Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Trifluorchloräthylen. (J. Polymer Sci. **29**, 573–578, 1958.)

Es wurde der Einfluß von Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan, 1,2-Dichloräthan, 1,1,2-Trifluorchloräthan, Benzol und 1,3,5-Trimethylbenzol auf die Geschwindigkeit der durch Benzoylperoxyd ausgelösten Polymerisation von Trifluorchloräthylen über einen großen Temperaturbereich untersucht. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Konzentration und Polymerisationsgeschwindigkeit konnte nicht gefunden werden. Die verwendeten Lösungsmittel zeigten sehr unterschiedliches Verhalten: 1,1,2-Trifluorchloräthan, Benzol wirken als inertes Medium, 1,3,5-Trimethylbenzol verhält sich wie ein Inhibitor, während Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan und 1,2-Dichloräthan bei einem bestimmten Verhältnis zum Monomeren ein Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Es werden verschiedene Hypothesen, die diese Abhängigkeit erklären sollen, diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Cook, R. E., F. S. Dainton* u. *K. J. Ivin* (Dept. of Phys. Chem., Univ. of Leeds, Yorks., Großbritannien). **Der Einfluß der Struktur auf die Polymerisationsfähigkeit: Bildung von Olefin-Polysulfonen. (J. Polymer Sci. **29**, 549–556, 1958.)

Ein Maß für die Polymerisationsfähigkeit bildet die freie Energie der Polymerisation. Der Einfluß der Struktur wurde durch Vergleich der Temperaturen, bei denen die tatsächliche Änderung der freien Energie für eine festgelegte Konzentration des Monomeren null ist, gemessen. Diese Temperatur, als „ceiling"-Temperatur T_c bezeichnet, wurde für die 1 : 1 Copolymerisation von Schwefeldioxyd mit einer großen Anzahl ungesättigter Verbindungen unter Standardbedingungen durch Extrapolation der Beziehung zwischen photochemischer Geschwindigkeit und Temperatur auf die Geschwindigkeit null bestimmt. Bei den 1-Olefinen fällt T_c von Äthylen bis 1-Buten und bleibt dann für steigende Kettenlänge konstant, während bei den 2-Olefinen eine stetige Abnahme von T_c festzustellen ist. Verzweigungen setzen T_c immer herab, und zwar ist der Effekt am größten, wenn die Verzweigung an der Doppelbindung sitzt. Zyklische Olefine besitzen ein beträchtlich höheres T_c als 2-Olefine. Mit der Polymerisationswärme und der Polymerisationsentropie ist T_c durch die Beziehung $T_c = \Delta H/\Delta S$ verknüpft. Acht solcher Wertepaare wurden bestimmt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Edelmann, K.* (Inst. für Faser-Forschung, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin). **Über die Ultraschall-Polymerisation. (J. Polymer Sci. **29**, 531–539, 1958.)

Bei Behandlung wäßriger Acrylnitrillösungen mit Ultraschall tritt Polymerisation ein. Sie wird ausgelöst durch die bei der Beschallung aus dem Wasser entstandenen OH-Radikale. Wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Acrylnitrils in Wasser wurde bei den Versuchen ein Gemisch von Wasser und Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet. Bei Zusatz von Schwefelsäure statt Wasser zu Acrylnitrillösungen in Dimethylformamid tritt während der Bestrahlung mit Ultraschall keine Polymerisation ein. Erst nach beendeter Beschallung setzt die Polymerisation ein und verläuft mit wesentlich größerer Geschwindigkeit. In diesen Lösungen läßt sich die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd, Peroxymono- und Peroxydischwefelsäure nachweisen. Die Polymerisation wird durch die Anwesenheit von Radikalen, die aus den Peroxyverbindungen bei der Beschallung entstanden sind, ausgelöst.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Sebban-Danon, J.* (Laboratoire de Chimie Physique, Paris, Frankreich). **Synthese von Pfropf-Copolymeren durch Einwirkung ionisierender Strahlung auf Lösungen von Polyisobutylen in Styrol. (J. Polymer Sci. **29**, 367–374, 1958.)

Es wurde die radiochemische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Polyisobutylen untersucht. Die Polymerisation des Styrols wurde durch Radikale, die sowohl aus dem Styrol als auch aus dem Polyisobutylen stammen, ausgelöst. Die Reaktionsprodukte waren Polystyrol und ein Pfropf-Copolymer von Polystyrol auf Polyisobutylen. Der Einfluß von Strahlungsintensität und Anfangskonzentration des Polyisobutylens auf die Kinetik der Pfropfung wird näher beschrieben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Evans, R. F.* u. *J. I. Jones* (Chem. Res. Lab., D. S. I. R., Teddington, Middlesex, Großbritannien). **Polymere Derivate von Hydrazin. (Chem. & Ind. **1958**, 915.)

Durch Substitution oder Modifizierung bereits bekannter Polymerensysteme oder durch Synthese wurden neue Polymere mit Hydrazin- und Hydrazoniumgruppen gewonnen. Beispielsweise konnten chloromethylierte verzweigte Polystyrole durch Behandlung mit Hydrazin oder seinen Derivaten in solche Polymere überführt werden. Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Äthylendichlorid und Hydrazin erhielt man neben kristallinen Zwischenkörpern auch ein polymeres Hydrazinderivat, das als Pikrat isoliert werden konnte. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Polyäthylenhydrazin. Diese Substanz ist fast farblos, löslich in Wasser und Alkohol und zeigt in Lösung starkes Reduktionsvermögen. Eine Reihe von Reaktionen dieser Verbindung wurden untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Heilbrunn, L. V.* (Zool. Labor. Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Biologische Veränderungen in alternden Zellen. (J. of Geront. Suppl. no. **2**, 2–6, 1958.)

Diese Mitteilung von einem in Cleveland (Ohio) abgehaltenen Biological Sciences Symposium fordert die Untersuchung *lebender* Zellen jeden Alters und der Kolloidmechanismen; wichtig sind Versuche und Messungen. Zu den bedeutsamsten Faktorenänderungen gehören solche der Viskosität. Erörtert werden auch Vorteile gewisser Untersuchungsmaterialien, Unterschiede gewisser Plasmaschichten, Wirkung bestimmter Ionen und Fragwürdigkeit mancher bisheriger Anschauungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Kohn, R. R. u. E. Rollerson (Inst. of Path., Western Reserve Univ., Cleveland, O., USA). **Beziehung zwischen Alter und Quelleigenschaften des menschlichen Zwerchfellgewebes in sauren und alkalischen Lösungen.** (J. of Geront. [A] **13,** 241–247, 1958.)

Reversible maximale Quellungen des menschlichen Zwerchfellgewebes in wäßrigen Lösungen von HCl und NaOH bei p_H 2,5 und 12 beruhen wahrscheinlich auf dem *Donnan*-Gleichgewicht, die irreversible Quellung bei p_H 14 auf Hydrolyse von Bindungen. Die stärkste Quellungszunahme wird in 7 Stunden erreicht. 8tägiger Aufenthalt bei 6° C ergibt bei jungen Sehnen stärkere Quellung als bei älteren; im übrigen liegen verwickelte Beziehungen zum Alter vor. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

*Markwardt, Fr. u. H. Landmann (Pharmakol. u. Zool. Inst. d. Univ. Greifswald). **Untersuchungen über den blutgerinnungshemmenden Wirkstoff der Zecke Ixodes ricinus.** (Naturwiss. **45,** 398–399, 1958.)

Untersuchungen an isolierten Gerinnungsphasen mit gereinigten Gerinnungsfaktoren ergeben für das Homogenat nur geringe Antithrombinwirkung. Der wirksame Stoff greift vielmehr schon in die vorangehende Phase durch Ausschalten der Thrombokinase ein; das diese zerstörende Ferment ist mit Phospholipase A nicht identisch.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Shirley, H. H. jr., C. G. Wolfram, K. Wassermann u. H. S. Mayerson (Dept. of Physiol., Tulane Univ. School of Med., New Orleans, La., USA). **Kapillarpermeabilität gegen Makromoleküle: Vorgang der Porenausweitung.** (Amer. J. Physiol. **190,** 189–193, 1957.)

Nach Neueinstellung eines stationären Zustandes zwischen Lymphe und Plasma, nämlich 4–6 Stunden nach Injektion von jodiertem Serumalbumin und Dextranfraktionen mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 51000 und 255000 wurde das Plasmavolumen von Hunden durch Einspritzen von 40 ml/kg einer 5%igen Serumalbuminlösung in 0,9%iger NaCl-Lösung erhöht, was sich in einer deutlichen Konzentrationssteigerung des injizierten Serumalbumins und von Dextran in der Lymphe trotz erhöhten Lymphflusses auswirkte. Diese Beobachtung wird durch die Annahme erklärt, daß die Vergrößerung des Plasmavolumens eine Verringerung des Widerstandes der Wände der Kapillargefäße gegen Makromoleküle, also eine Vergrößerung der Poren dieser Membranen, bewirkt. Es ist deshalb notwendig, bei der Betrachtung der Permeabilität physiologischer Membranen labile Porengrößen zu berücksichtigen, die sich bei der Dehnung oder unter dem Einfluß anderer Faktoren auswirken können. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Ware, F. jr., A. L. Bennett u. A. R. McIntyre (Dept. of Physiol. and Pharmacol., Univ. of Nebraska Coll. of Med., Omaha, Neb., USA). **Membranpotentiale in normalen, isolierten, durchströmten Froschherzen.** (Amer. J. Physiol. **190,** 194–200, 1957.)

Unter Verwendung von Mikroelektroden mit Spitzendurchmessern von weniger als 1 μ wurden die Membranpotentiale von mit *Clark*scher Lösung (1,08 mmol. Ca^{2+} und 1,88 mmol. K^+) durchströmten, isolierten normalen Froschherzen bestimmt. Als Mittelwerte für das Ruhepotential fand man etwa 84, für das Arbeitspotential 103 mV, welche gegenüber den bisherigen Literaturwerten (60–65 bzw. 75–85 mV) erheblich abweichen. Als Mittelwert für die maximale Depolarisationsgeschwindigkeit wurde 33,9 $\pm$ 10,9 V/sec gefunden. Im allgemeinen waren bei den Einzelmessungen hohe Werte für die Membranpotentiale mit großen Depolarisationsgeschwindigkeiten verknüpft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Dulce, H. J. (Physiol.-chem. Inst. der Freien Univ., Berlin). **Einflüsse von hydrophilen Kolloiden auf Oxalatfällungen und ihre Beziehungen zum Dispersionsgrad des Calciumoxalats.** (Z. physiol. Chem. **311,** 185–190, 1958.)

Hydrophile Kolloide, wie Mucopolysaccharide u. a., hemmen die Calciumoxalatfällung im Harn mit abnehmender Calciumkonzentration und Dispersion der Fällung immer weniger. Zwischen 300 und 12 mg% Ca beeinflußt nur noch die (im Harn nicht vorkommende) Desoxyribonukleinsäure die Fällung. Polydextrose und Gummi arabicum sind bei jeder Ca-Konzentration wirkungslos. Mit steigender Oxalatkonzentration sinkt der Einfluß sämtlicher wirksamen hydrophilen Kolloide auch bei hohen Ca-Gehalten. Saure Mucopolysaccharide vermögen daher im Harn Ca-oxalat nicht in Lösung zu halten, da sie bei der Oxalatfällung bei harnphysiologischer und -pathologischer Ca-Konzentration nicht mehr als Schutzkolloide wirken.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

*Benson, R. E. u. J. E. Castle (Central Res. Dept., Exp. Stat., E. I. du Pont de Nemours and Comp., Wilmington, Del., USA). **Reaktionen neu gebildeter Tonoberflächen.** (J. Phys. Chem. **62,** 840–843, 1958.)

Durch die Zerstörung von Silizium-Sauerstoff-Bindungen erhält man aktive Zentren, die die Fähigkeit haben, mit Olefinen und Alkoholen zu reagieren. Man kann diese Reaktionen durch Mahlen des Tones in Gegenwart organischer Flüssigkeiten oder durch einfaches Mischen der organischen Substanzen mit Ton hervorrufen, der vorher gemahlen und in einer inerten Atmosphäre aufbewahrt wurde. Auch nach mehr als 260 Std. sind die aktiven Zentren unter diesen Bedingungen noch reaktionsfähig. Ein wahrscheinlicher Mechanismus für die Reaktion der geladenen SiO_3-Gruppen mit den organischen Substanzen wird besprochen. Die beim Mahlen auftretenden hohen Temperaturen geben ausreichende Aktivierungsenergien für die Bildung der aktiven Zentren.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Dye, R. F. u. J. M. Dallavalle (School of Chem. Eng., Georgia Inst. of Technol., Atlanta, Ga., USA). **Diffusion von Gasen in porösen Stoffen.** (Ind. Eng. Chem. **50,** 1195–1200, 1958.)

Die Gegenstromdiffusion von Kohlendioxyd und Stickstoff durch Pfropfen von zusammengepreßtem Kaliumperchlorat wurde untersucht, um den Einfluß von Pfropfenporosität und -länge auf den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Es wird über den Einfluß der Porositätsänderung über einen Bereich von Werten, die zwischen 0,2 und 0,4 liegen, und Pfropfenlängen von 1, 2, 4 und 8 Zoll auf die Diffusionsfähigkeit berichtet. Das Verhält-

nis der Diffusionsfähigkeit oder des Diffusionskoeffizienten zum freien Diffusionskoeffizienten wurde als Funktion der Porosität aufgetragen und mit einer Beziehung, die von einem anderen Autor schon früher aufgestellt worden war, verglichen. Diese Beziehung wird jedoch nicht bestätigt.

Die Untersuchungsapparatur ist einfach und gestattet schnelle und genaue Messung der Größen, die zur Aufstellung der Modell-Strömungsgleichung für ungleichmäßige, eindimensionale Gegenstromdiffusion von Gasen in porösen Stoffen erforderlich sind. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Eischens, R. P.* (Texaco Res. Center, Beacon, N. Y., USA). **Ultrarotspektren chemosorbierter Molekeln. (J. Chem. Educ. **35**, 385–391, 1957.)

An den Beispielen der UR-Spektren von an Platinfolien chemosorbiertem Kohlenmonoxyd, sowie von an Nickel chemosorbierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit der Ultrarotmethode bei Oberflächenuntersuchungen demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

von Erichsen, L.* u. *N. Rudolph* (Univ. Bonn). **Rolle der Struktur bei der Diffusion alkylierter Phenole durch Membranen aus Hochpolymeren. (J. Chim. Physique **55**, 247–254, 1958.)

Phenole können in Membranen aus Hochpolymeren diffundieren, die für sie durchlässig sind, wobei die Permeabilitätskonstanten numerische Werte annehmen können, die um einige Zehnerpotenzen je nach Konstitution der Phenole und Natur der Membran differieren. Diese nichtporösen Membranen aus Hochpolymeren sind undurchlässig für Ionen, Kolloide und hydrophile Verbindungen. Im Falle homogener Hochpolymerer ergibt sich für die Durchschnittsgeschwindigkeit eine einfache *e*-Funktion. Für die Dialysekonstante nach *Brintzinger* u. *Beier* erhält man:

$$= \frac{Q\,D\,F}{\partial\,V};$$

(Q = Verteilungskoeffizient; D = Diffusionskoeffizient; F = Membranoberfläche; d = Dicke der Membran; V = Volumen der Dialysezelle). Die Temperaturabhängigkeit des Durchtrittskoeffizienten entspricht der *Arrhenius*-Gleichung; die Aktivierungsenergien liegen zwischen 12 und 20 kcal. Beim gleichzeitigen Durchtritt von 2 Phenolen tritt keine gegenseitige Störung ein. Die Meßergebnisse zeigen, daß sich das Trennverfahren auch in technischem Maßstab einsetzen läßt. Untersucht wurden Membranen aus folgenden Stoffen: Kautschuk, Polyäthylen, Polystyrol, Copolymeren aus Styrol und Butadien, Butylkautschuk, Polyvinylchlorid, Polyvinylchlroid + Weichmacher (Dioctylphthalat). *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Tamaru, K.* (Dept. of Chem. Ind., Fac. of Engg., Yokohama Natl. Univ., Minami-ku, Yokohama, Japan). **Adsorptionsmessungen während der Oberflächenkatalyse. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 666–667, 1958.)

Durch Messung der Adsorption während der Oberflächenkatalyse sollen der Reaktionsmechanismus, wie auch die Zahl der aktiven Atome auf der Katalysenoberfläche besonders im Falle immobiler Adsorption bestimmbar sein. Die Möglichkeiten dieser Methoden werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suhrmann, R., G. Wendler* und *G. Krüger* (Inst. für phys. Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule Hannover). **Über die Chemisorption des Benzols an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen bei 90° K. (Z. phys. Chem. N. F. **16**, 132–135 1958.)

Untersuchungen über die Chemisorption des Benzols an aufgedampften Nickelfilmen bei 90° K wurden mit dem Ziel durchgeführt, exakte Angaben zu gewinnen über die monomolekulare Bedeckung, über die Beziehung zwischen der Änderung des elektrischen Filmwiderstandes bzw. seiner lichtelektrischen Empfindlichkeit einerseits und der Zahl der adsorbierten Moleküle andererseits, über die Zahl der pro chemisorbierter Benzolmolekel beanspruchten Leitungselektronen des Nickelfilms und über die Reaktionsordnung, die dem Übergang von der physikalischen Adsorption zur Chemisorption zugrundeliegt. Es zeigt sich, daß bei zunehmender Belegung sich der elektrische Widerstand einem Grenzwert nähert, die lichtelektrische Empfindlichkeit hingegen ein Maximum überschreitet. Bei einem Oberflächenbedarf von 40 Å² pro Benzolmolekül errechnet sich aus lichtelektrischen Messungen für eine monomolekulare Belegung die Zahl von $7{,}4 \cdot 10^4$ Benzolmolekülen pro cm². In dem Bereich, dem die monomolekulare Belegung angehört, findet man eine Reaktion von der Ordnung zwei, bei sehr kleinen und sehr großen Benzolzugaben scheint dagegen eine Reaktion 1. Ordnung vorzuliegen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Miller, C. F., R. Cole, W. B. Lane* u. *J. L. Mackin* (Radiolog. Capab. Branch, Chem. Technol. Div., U.S. Naval Radiolog. Defense Lab., San Francisco 24, Calif., USA). **Entgiftungsreaktionen von synthetisierten Trümmern nuklearer Detonationen. I. Nukleare Detonation im Meerwasser. (J. Coll. Sci. **13**, 337–347, 1958.)

Die erwartete allgemeine Zusammensetzung der Trümmer einer nuklearen Detonation in einem homogenen flüssigen Medium (Meerwasser) wird diskutiert. Vereinfachte Vergiftungsmittel, von denen jedes ein einziges Spaltproduktelement enthält, wurden mit Meerwasser zusammen auf eine gestrichene Oberfläche gebracht und diese durch Abwaschen mit Wasser entgiftet. Es wurde gefunden, daß die Entgiftung als eine Funktion des Anfangsniveaus oder der Oberflächendichte der meisten Spaltproduktelemente der modifizierten *Freundlich*schen Beziehung $R = a\,I^n$ folgt, in der I das Anfangsniveau, R das nach der Entgiftung verbleibende Niveau und a und n Konstanten für jedes Element sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Miller, C. F., R. Cole, W. B. Lane* u. *J. L. Mackin* (Radiolog. Capab. Branch, Chem. Technol. Div., U.S. Naval Radiolog. Defense Lab., San Francisco 24, Calif., USA). **Entgiftungsreaktionen von synthetisierten Trümmern nuklearer Detonationen. II. Nukleare Detonationen auf der Festlandoberfläche. (J. Coll. Sci. **13**, 348–357, 1958.)

Entgiftungsversuche mit Bodenproben aus dem Hafengrund von San Francisco, von den Testorten in Nevada und mit einem normalen Ton wurden auf einer farbigen glatten Oberfläche vorgenommen. Die Entgiftung wurde durch gerührtes Wasser und durch aufgesprühtes Wasser erzielt. Die Oberflächendichte der Bodenproben nach der Entgiftung ist abhängig von den Anfangsbedingungen, ent-

sprechend der Gleichung $R_m = R_M (1 - e^{-ay})$, in der R_M eine Konstante für die häufigste Größe der restlichen Partikel, a eine Konstante, die sich auf die häufigste Partikelgröße und -dichte der haftenden Bodenprobe bezieht, und y die Oberflächendichte des anfangs haftenden Bodens ist. Es werden Werte für die Intensität der Gammastrahlung von vergifteten und entgifteten Oberflächen für den Fall eines ausgedehnten Oberflächenbereiches geschätzt unter der Annahme, daß die Trümmer von einer Atombombendetonation auf dem Festland herrühren. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Ross, S.* u. *W. W. Pultz* (Dept. of Chem., Rensselaer Polytech. Inst., Troy, N. Y., USA). **Über physikalische Adsorption. X. Adsorbierte monomolekulare Schichten von Argon und Stickstoff auf Bornitrid und einer abgestuften Reihe von partiell graphitischen Kohlearten. (J. Coll. Sci. **13**, 397–406, 1958.)

Adsorptionsisothermen bei niedrigem Druck von Argon und Stickstoff wurden bei 77,8 und 90,1 °K an einer Reihe von Kohlearten gemessen, die in einer inerten Atmosphäre bei Temperaturen von 1000, 1500, 2000 und 2700 °C teilweise graphitisch gemacht worden waren. Mit der Überführung in den graphitischen Zustand geht eine zunehmende Homogenität der Oberfläche einher, die sich in einer Anzahl von Adsorptionsphänomenen widerspiegelt, die alle mit zunehmendem Grad der Oberflächenhomogenität deutlicher werden: (a) Die zweidimensionale *van der Waals*sche Gleichung gibt die Beschreibung der Isotherme über einen größeren Bereich der Oberflächenkonzentrationen; (b) die zweidimensionale kritische Temperatur des adsorbierten Stoffes nähert sich zunehmend dem theoretischen Wert für ein ideal uniformes Substrat, (c) die Beweglichkeit der adsorbierten monomolekularen Schichten entspricht über einen zunehmenden Bereich der Oberflächenkonzentration der eines zweidimensionalen Gases auf einem uniformen Substrat.

Eine Probe von Bornitrid wurde ebenfalls als Adsorbens für monomolekulare Schichten von Argon und Stickstoff bei 77,8 und 90,1 °K benutzt. Ein Vergleich der Ergebnisse für Bornitrid und die Kohlearten zeigt, daß die Bornitridoberfläche der einer bei 1800 °C partiell graphitisch gemachten Kohle entspricht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Street, N.* (Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Oberflächenaktivität eines Anionenaustauscherharzes. (J. Phys. Chem. **62**, 889–890, 1958.)

An Amberlite IR–4, einem schwach basischen Anionenaustauscher, wurden Messungen des Strömungspotentials und der Leitfähigkeit vorgenommen. Die aus den gemessenen Größen abgeleitete Oberflächenleitfähigkeit und das nach der *Helmholtz-Smoluchowski*schen Gleichung berechnete Zeta-Potential wurden gegen den p_H-Wert aufgetragen. Am isoelektrischen Punkt, der bei p_H 6,4 liegt, weist die Oberflächenleitfähigkeit ein Minimum auf. Trotz der Unterschiede zwischen der aus dem Zeta-Potential berechneten, der aus der Austauscherkapazität und der experimentell ermittelten Oberflächenleitfähigkeit dürfte ein Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Oberflächenleitfähigkeit bestehen. Stern-Schicht-Ionen und wahrscheinlich auch noch eine gequollene Gelschicht werden für das Zustandekommen der Leitfähigkeit verantwortlich gemacht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Mukherjee, S. N.* u. *S. Chatterjee* (Phys. Chem. Lab., Jadavpur Univ., Calcutta 32, Indien). **Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Teil I. Das Glas-System. (J. Indian Chem. Soc. **35**, 304–308, 1958.)

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Mediums auf das ζ-Potential wurde mit Hilfe der endosmotischen Technik im Glassystem untersucht. Die Ergebnisse scheinen auf eine Gesamtverkleinerung des elektrokinetischen Potentials bei kleiner werdender Dielektrizitätskonstante hinzuweisen, jedoch waren die gefundenen Abweichungen nicht in allen Fällen zu vernachlässigen, so daß die Frage noch weiterer Untersuchung bedarf.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Cetini, G.* u. *F. Ricca* (Univ. Torino, Italien). **Rhythmische Fällungen durch doppelte Diffusion auf Filtrierpapier. (J. chim. Physique **55**, 323–324, 1958.)

Untersuchung bestimmter Charakteristiken rhythmischer Fällungen, die man durch doppelte Diffusion der Elektrolyte auf Filtrierpapier erhält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Milone, M., G. Cetini* u. *F. Ricca* (Univ. Torino, Italien). **Rhythmische Fällungen auf Papier. (J. chim. Physique **55**, 320–322, 1958.)

Bericht über Versuche zur Erzeugung rhythmischer Fällungen auf Filtrierpapier durch Hineindiffundieren von Elektrolyten in mit den Lösungen bestimmter Fällungsmittel getränkten Filtrierpapierstreifen. Die auf verschiedenen Wegen und beim Gebrauch unterschiedlicher Papiertypen erzielten Ergebnisse werden dargelegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hurd, C. B., J. W. Rhoades, W. G. Gormely* u. *A. C. Santora* (Dept. of Chem., Union Coll., Schenectady, N. Y., USA). **Untersuchungen von Kieselsäuregelen. XIX. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Viskosität des Sols und auf die Absetzdauer. (J. Phys. Chem. **62**, 882–883, 1958.)

Der Einfluß von p_H-Änderungen und Salzzusätzen auf die Viskositäts-Absetzzeit-Kurven von wäßrigen Kieselsäure-Gelen wurden mit Hilfe von Viskositätsmessungen untersucht. Die bei 25 °C aufgenommenen Kurven zeigen einen bedeutenden p_H-Einfluß, wobei die Absetzdauer saurer Lösungen gegenüber neutralen wesentlich vergrößert ist. Durch Zugabe von Salzen wird die Absetzzeit ebenfalls beeinflußt, und zwar nimmt die das Absetzen beschleunigende Wirkung von Li über Na und NH_3 nach K hin zu, ebenso von Cl über NO_3, Br und CNS nach J hin.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N.* u. *D. K. Chattoraj* (Phys. Chem. Lab., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Stabilität und elektrokinetisches Potential von Aluminiumoxyd-Hydrosol. (J. Indian Chem. Soc. **35**, 315–319, 1958.)

Im Bereich langsamer Koagulation wurde das scheinbare elektrokinetische Potential ζ_a eines Al_2O_3-Sols durch elektroosmotische und elektrophoretische Methoden in Anwesenheit äquikoagulierender Konzentrationen Gegenionen von ver-

schiedener Wertigkeit enthaltender Elektrolyte gemessen. Das $1/\zeta_a$–$1/S$-Diagramm, wo S die spezifische Leitfähigkeit der überstehenden Flüssigkeit, die im Gleichgewicht mit der koagulierenden Substanz ist, bedeutet, zeigt, in Übereinstimmung mit einer in einer früheren Arbeit abgeleiteten Gleichung zwischen $1/\zeta_a$ und $1/S$, eine Gerade. Aus dem Abschnitt der Funktion auf der $1/\zeta_a$-Achse wurde der wahre Wert für ζ berechnet. Die Ergebnisse lassen folgern, daß eine gegebene Koagulationsgeschwindigkeit des Aluminiumoxyd-Sols durch verschiedene Elektrolyte durch einen definierten Wert des wahren ζ-Potentials, der unabhängig von der Valenz der Gegenionen ist, charakterisiert wird. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Klein, E.* (Wissenschaftlich-photographisches Inst. der Agfa AG., Leverkusen). **Die Form des entwickelten Silbers. (Z. Elektrochem. **62**, 505–519, 1958.)

Das bei der photographischen Entwicklung zerfallende Silberhalogenidkorn liefert Silberaggregate in den verschiedensten Formen. Bei der reinen chemischen Entwicklung bilden sich dünne Fäden von Silber, bei der reinen physikalischen Entwicklung nahezu kugelförmige Aggregate. Innerhalb dieser Grenzfälle existieren alle Zwischenstufen. In der vorliegenden Arbeit werden der Einfluß der Entwicklerkonstitution und -aktivität, sowie das Lösungsvermögen für Silberhalogenid untersucht. Die beiden möglichen Entwicklungsmechanismen – die reine physikalische und die reine chemische Entwicklung – werden präzisiert. Je nachdem, mit welchem Anteil die beiden Mechanismen bei der Reduktionsreaktion beteiligt waren, resultiert daraus die entsprechende Zwischenform des Silberaggregates. Allgemeine Vorstellungen zum Entwicklungsprozeß werden aus den Experimenten abgeleitet. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Brink, J. A.* jr. u. *C. E. Contant* (Res. Dept., Monsanto Chem. Co., St. Louis, Mo., USA). **Untersuchungen an einem industriellen Venturi-Gasreiniger. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1157–1160, 1958.)

Statistische Untersuchungen der Auffangwirksamkeit eines industriellen Venturi-Gasreinigers wurden mit Phosphorsäuredämpfen vorgenommen. Gasgeschwindigkeit, Anteil und Einspritzgeschwindigkeit der Flüssigkeit und die Anzahl der Einspritzdüsen wurden variiert und mit der aufgefangenen Menge in Beziehung gesetzt. Der Druckabfall innerhalb des Venturi-Reinigers wurde ebenfalls in Verbindung mit diesen Arbeitsvariablen gemessen.

Die Größenverteilung der Teilchen der Phosphorsäuredämpfe, die in den Venturi-Reiniger eintreten und ihn verlassen, wurde mit einem Kaskadenverfahren bestimmt. Die Auffangswirksamkeit des Reinigers hängt von der Partikelgröße ab. Bei Teilchen von 1,0 μ Durchmesser wurde eine Wirksamkeit von 98% festgestellt, während sie bei Teilchen von 0,5 μ Durchmesser nur 78% betrug. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Friedlander, S. K.* (Dept. of Chem. Eng., The John Hopkins Univ., Baltimore 18, Md., USA). **Theorie der Aerosol-Filtration. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1161–1164, 1958.)

Zur Entfernung von Partikeln aus Gasen werden weitgehend Faserfilter kleiner Porenweite verwendet. Obgleich die Filterwirksamkeit sorgfältig untersucht wurde und eine Anzahl von theoretischen Analysen existiert, wurde noch keine befriedigende allgemeine Beziehung zwischen der Wirksamkeit und den wichtigen dimensionslosen Ausdrücken, die den Filtrationsprozeß beschreiben, entwickelt.

Die jetzige Theorie der Reinigung durch Faserfilter wird umrissen und erweitert. Eine Verbindungsmöglichkeit, die sich auf eine Analyse der Diffusionsgleichung stützt, wird vorgeschlagen. Experimentelle Daten aus der Literatur stehen in Einklang mit der aus der Theorie abgeleiteten Form der Wirksamkeitsfunktion. Wenn die *Reynolds*sche Zahl und der Stoßparameter kleiner als 1 sind, scheint der Stoßmechanismus nur von geringer Bedeutung zu sein. Die Methode sollte sich bei der Konstruktion von Filtern und der Beziehung daraus zu den experimentellen Daten bewähren. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Johnstone, H. F.* u. *D. R. Coughanowr* (Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Absorption von Schwefeldioxyd aus der Luft. Oxydation in Tropfen, die Katalysatoren enthalten. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1169–1172, 1958.)

Schwefelsäuretröpfchen, die durch Absorption von Schwefeldioyxd und Sauerstoff aus der Luft durch Tröpfchen, deren Keimbildung von Oxydationskatalysatoren verursacht wird, gebildet werden, können für die Verschmutzung der Luft von Bedeutung sein. Verdünnte Tropfen von Mangan-, Eisen-, Kupfer- und Nickelsulfat wurden Schwefeldioxyd-haltiger Luft ausgesetzt und die Geschwindigkeit der Säurebildung gemessen. In Gegenwart von Mangansulfat ist die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Hinblick auf beide Reaktionspartner nullter Ordnung. Die Geschwindigkeit ist proportional dem Quadrat der Katalysatorkonzentration, durch geringe Säurekonzentrationen wird die Reaktion verzögert.

Für gleichmäßige Absorption von Schwefeldioxyd durch Tropfen von Katalysatorlösungen wurde ein mathematischer Ausdruck entwickelt. Die berechnete Umwandlungsgeschwindigkeit von Schwefeldioxyd in einem natürlichen Nebel ist 500mal größer als die Geschwindigkeit der photochemischen Oxydation von Schwefeldioxyd in der Luft im intensiven Sonnenlicht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Kay, K.* (Dept. of Nat. Health, Ottawa, Canada). **Überblick über die Luftverunreinigung, 1956/57. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1175–1180, 1958.)

Der betrachtete Zeitabschnitt ist durch eine stark angewachsene Forschungstätigkeit über Art und Menge von Verschmutzungen, Reaktionen zwischen den Verschmutzungsstoffen, Einflüsse der Verunreinigungen und Kontrollmaßnahmen gekennzeichnet.

Die Niederschläge von Atombombenexplosionen haben neue Probleme geschaffen, und eine umfangreiche Literatur ist allein hierüber entstanden. Besondere Beachtung fand die Verunreinigung durch Auspuffgase und die Industrie.

Insgesamt 261 Literaturstellen werden angeführt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Kashiwagi, M.* (Mitsuwa Chem. Lab., Maruniya Co., Ltd., Terajima-machi, Sudima-ku, Tokyo, Japan). **Oberflächenausdehnung sulfatierter Detergentien. (Bull chem. Soc. Japan **31**, 667–668, 1958.)

Für Filme von drei sich nur in der Endgruppe am gleichen Dodecylsulfatrest der Molekel unterscheidenden Salzen des Laurylsulfats mit Morphorin, Triäthanolamin und Pyridin wurde die Zeitabhängigkeit des Oberflächendruckes verfolgt. Es ergab sich, daß diese Derivate die gleiche Oberflächenbeanspruchung zeigen wie Natriumlaurylsulfat. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Matuura, R., H. Kimizuka, S. Miyamoto* u. *R. Shimozawa* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kyushu Univ., Hakozaki, Fukuoka, Japan). **Untersuchung der Adsorption von Detergentien an einer Grenzfläche Lösungsmittel/Luft mittels einer Radiotracer-Methode. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 532 bis 538, 1958.)

Die Adsorption der 3 Alkylsulfonate Natriumdodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat und Natriumhexadecylsulfat an einer Grenzfläche Lösung/Luft wurde mit einer Radiotracermethode verfolgt. Dabei war eine Zunahme der Grenzflächenadsorption mit wachsender Konzentration festzustellen, ferner zeigte sich eine Tendenz zur Sättigung bei Konzentrationen in der Nähe der kritischen Konzentration für die Micellenbildung bei jeder der untersuchten Detergentienlösungen. Weiter ergab sich, daß die Adsorption mit steigender Kettenlänge größer wird. Die Adsorptionsgleichung von *Gibbs* wurde nachgeprüft und diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Copisarow, A. C.* (Conseiller scientifique, Ambassade de Grande-Bretagne, Paris, Frankreich) **Struktur und Bindungsweise der Hydrogele von Kieselsäure. (J. chim. Physique **55**, 325–331, 1958.)

Sammelreferat unter besonderer Berücksichtigung der natürlich auftretenden Formen kolloidaler Kieselsäure und ihrer möglichen Entstehungsmechanismen. 33 Literaturstellen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ogino, K.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Japan). **Das mechanische Verhalten gequollener Polymethacrylatgele. I. Bestimmung des Parameters μ für die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel durch mechanische Messung. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 577–579, 1958.)

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Polymer und Lösungsmittel werden als wesentliche Faktoren zur Bestimmung des Quellungsgrades für ein System betrachtet, das aus einem Polymer mit schwach verzweigter linearer Kette im Kontakt mit einem Lösungsmittel besteht. Das Solvatationsvermögen wird hierbei durch einen Faktor μ ausgedrückt, der sich nach *Mullin* (J. Polymer Sci. **19**, 225, 1956) mechanisch durch Messung des anfänglichen Verhältnisses zwischen Spannung und Dehnung bestimmen läßt. Über Messungen dieser Größe für schwach verzweigte in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gequollene Polymethacrylatgele wird berichtet und eine geeignete Meßapparatur beschrieben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ogino, K.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Das mechanische Verhalten gequollener Polymethacrylatgele. II. Die Beziehung zwischen Spannung und Dehnung in organischen Lösungsmitteln. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 580–583, 1958.)

Bericht über die Untersuchung der Spannungsrelaxation und ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad bei Polymethacrylatgelen im Gleichgewicht mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Chloroform und Benzol) bei Temperaturen zwischen 11 und 30°. Die Ergebnisse werden unter Verwendung eines 4-Elementenmodelles und des einfachen *Maxwell*-Modelles (dieses für die stark quellenden Gele in Chloroform und Benzol) diskutiert. Experimentell wurde festgestellt, daß ein kleinerer Quellungsgrad größerer Spannung und damit einem höheren Grad an Spannungsrelaxation entspricht. Für gute Lösungsmittel, wie Chloroform und Benzol, erhielt man nahezu Überlappung der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Relaxationskurven. Diese schwache Temperaturabhängigkeit bedeutet nur geringe Aktivierungsenergie für den Relaxationsprozeß. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ogino, K.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Das mechanische Verhalten gequollener Polymethacrylatgele. III. Thermodynamische Eigenschaften gequollener Gele. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 584–586, 1958.)

Die Temperaturabhängigkeit des elastischen Verhaltens von Polymethacrylatgel wurde in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol und Tetrachlorkohlenstoff) verfolgt. Es wurde festgestellt, daß der Grad der Spannungsrelaxation in einem schlechten Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) ausgeprägter ist, während im Falle des Benzols die Abnahme der Entropieänderung viel höher ist als die Zunahme der Änderung der inneren Energie. Letzteres mag von der Tatsache herrühren, daß die Einschränkung der freien Drehung oder Biegung der Kettenmolekeln durch den hohen Quellungsgrad aufgehoben wird, ferner daß erwartungsgemäß die Freiheit der Molekeln bei zunehmender Dehnung abnehmen muß. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Malanchuk, M.* u. *E. B. Stuart* (Chem. Eng. Dept., Eng. Res. Div., Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh 13, Pa., USA). **Einfluß der Hitzebehandlung auf Silicagel. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1207–1210, 1958.)

Kieselgel ist einer der wenigen Feststoffe, die genügende Adsorptionsspezifität und -kapazität besitzen, um als Adsorbentien in der Industrie von Nutzen sein zu können. Es wird zur Fraktionierung von Kohlenwasserstoffgasgemischen angewandt und kann durch Erhitzen regeneriert werden. Durch geeignete Herstellungsbedingungen kann Silicagel so dargestellt werden, daß es zu Trennungsprozessen verschiedener Gemische gebraucht werden kann. Hitzebehandlung bietet eine Möglichkeit zur Kontrolle des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung, die für die selektive Adsorption notwendig sind. Die selektive Adsorption erfordert Adsorbentien, mit charakteristischen strukturellen und chemischen Eigenschaften, die den einzelnen Prozessen angepaßt sind. Die Behandlungstemperatur ermöglicht die Modifizierung der Adsorbens-Struktur.

Die Hitzebehandlung eines amorphen Silicagels verringerte das Gesamtporenvolumen und die Oberflächengröße des Gels, hatte jedoch keinen Einfluß auf die Größenverteilung der Poren.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Engelhard, H., H. Bülow* u. *E. Canel* (Physiolog.-Chem. Inst. d. Univ. Göttingen). **Die Denaturierung von Serum-Protein durch Röntgenstrahlen. (Z. Naturf. **13b**, 413–420, 1958.)

Der Verlauf der Strahlungsdenaturierung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen wurde an wäßrigen Lösungen von Rinderserumalbumin und γ-Globulin durch Bestimmung der Differenz der Extinktionen zwischen bestrahltem und unbestrahltem Präparat bei 325 mμ und Messung des Auftretens freier SH-Gruppen (durch Oxydation dieser Gruppen durch Jod) verfolgt. Den beobachteten Effekten wird folgende Erklärung zugrundegelegt: die Aufnahme der Strahlenenergie erfolgt, wenn in einem endlichen Volumen ein Proteinteilchen und eine primäre Ionisation gleichzeitig anwesend sind. An die Energieaufnahme schließen sich die Folgereaktionen an, die je nach dem umgebenden Medium in der verschiedensten Art und Weise ablaufen können.

Wurde Cystein vor der Bestrahlung der Lösungen zugesetzt, so trat die ohne Schutzstoffe zu beobachtende Trübung nur äußerst schwach auf. Auch nach der Bestrahlung zugesetztes Cystein vermochte die Trübung fast ebenso stark zu vermindern wie vor der Strahleneinwirkung zugesetztes, wenn die Bestrahlung bei niedriger Temperatur (4°) durchgeführt wurde; der Effekt wurde mit zunehmender Temperatur kleiner. Dieses Verhalten zeigt, daß die bei 4° noch nicht eingetretenen Folgereaktionen bei höheren Temperaturen bereits mit so großer Geschwindigkeit ablaufen, daß jeder nachträgliche Cysteinzusatz zu spät kommt und nur noch ein Cysteinzusatz vor der Bestrahlung wirksam bleibt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

George, P., R. L. J. Lyster* u. *J. Beetlestone* (John Harrison Lab. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia 4, Pa., USA). **Reaktion von Ferrimyoglobin mit Phenolen. (Nature **181**, 1534 bis 1535, 1958.)

Im p_H-Bereich 8 bis 11 fand man, daß Phenol mit Ferrimyoglobin reagiert, wobei der entstehende Komplex ein Absorptionsspektrum zeigt, das demjenigen von Ferrimyoglobinfluorid ähnlich ist. Wurde zu den Lösungen ein Überschuß an Azid oder Cyanid zugegeben, so entstanden typische Azid- bzw. Cyanidkomplexe des Ferrimyoglobins, was bedeutet, daß keine Denaturierung eintrat. Aus der Tatsache, daß das Maximum der Phenolkomplexbildung bei etwa $p_H = 9{,}5$ liegt und dann bei weiterem p_H-Anstieg wieder abnimmt, ist zu schließen, daß das Phenoxydion direkt an das Eisen, wie HO- in den allgemein für alkalisches Ferrimyoglobin und -hämoglobin vermuteten Strukturen, gebunden ist.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sibatani, A.* **Japanische Forschung über Nukleinsäuren. (Nature **181**, 1511–1512, 1958.)

Tagungsbericht über das vom 1. bis 2. 2. 1958 an der Nagoya-Universität stattgefundene, von der „Association for Nucleic Acid Research" veranstaltete Symposium über Nukleinsäuren.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peanasky, R. J.* u. *H. A. Lardy* (Dept. of Biochem. and Inst. for Enzyme Res., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis. USA). **Rinderleber-Aldolase. II. Physikalische und chemische Messungen am kristallinen Enzym. (J. Biol. Chem. **233**, 371–373, 1958.)

Folgende physikalischen und chemischen Eigenschaften von kristalliner Leber-Aldolase wurden bestimmt: der isoelektrische Punkt in Phosphatpufferlösungen als zwischen $p_H = 6{,}6$ und $p_H = 6{,}7$ liegend $(S_0)_{25} = 8{,}87 \pm 0{,}06 \times 10^{-13}$ sec, $D_{25} = 5{,}20 \times 10^{-7}$ cm$^2 \cdot$ sec^{-1}; das scheinbare partielle spezifische Volumen zu 0,743 ml/g; das Molekulargewicht aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen zu 159000; der molare Reibungskoeffizient zu 1,14. Man fand 30 SH-Gruppen je Molekel. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Stübchen-Kirchner, H.* (Inst. f. Chem. u. chem. Technol. d. Papieres u. Zellstoffs der T. H. Graz, Österreich). **Zur Bestimmung der Acidität von Zellulosen. (Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 226–234, 1958.)

Übersichtsreferat über die Bestimmungsmethoden für die Zelluloseacidität. Behandelt werden: Ursachen der Zelluloseacidität; COOH-Bestimmungsmethoden (Decarboxylierung und Ionenaustauschermethoden); Entaschung. Als Anwendungsbeispiele werden diskutiert:

1. Verteilung der COOH-Gruppen in der Zellwand;
2. Abbau von Alkalizellulose durch Alkalikochung;
3. Entstehung von COOH- und CO-Gruppen bei der Vorreife der Alkalizellulose.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wada, S.* (Dept. of Agricult. Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Chemische Zusammensetzung und Endgruppen von Hämagglutinin der Sojabohne. (J. Biol. Chem. **233**, 395 bis 400, 1958.)

Die Reinigung von Sojabohnenhämagglutinin durch Elektrophorese wird für Großansätze beschrieben. Dieses Protein erwies sich als rein bei folgenden Testen: Elektrophorese in Lösung, Sedimentation in der Ultrazentrifuge, Elektrophorese auf Stärke und Ionenaustauschchromatographie. Seine Aminosäurenzusammensetzung wurde aufgeklärt. Diese steht in Übereinstimmung mit einem Molekulargewicht von 96000. Auffallend ist der hohe Glucosamingehalt (6 bis 10%). Sojabohnenhämagglutinin besteht anscheinend aus mindestens 2 Peptidketten mit Alanin-N-Endgruppen. Die C-Endgruppe kennt man nicht mit Sicherheit, obwohl zu vermuten ist, daß Serin einen der C-Termini bildet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Belford, D. S., A. Myers* u. *R. D. Preston* (Botany Dept., Univ. of Leeds, Großbritannien). **Elektronenbeugungsuntersuchung an auf der Oberfläche von Zellulose-Mikrofibrillen adsorbierten Metallionen. (Nature **181**, 1516–1518, 1958.)

Zellulosen verschiedener Herkunft wurden mit einer Reihe von verdünnten wäßrigen Salzlösungen behandelt und nach dem Auswaschen im Elektronenmikroskop durch Zielflächenelektronenbeugung untersucht. Diese Elektronenbeugungsdiagramme zeigten stets zwei verschiedene Strukturtypen. Die kristallographischen Daten wurden für diese bestimmt. Solche Atomanordnungen setzen einen ziemlich hohen Ordnungsgrad der Zellulosemole-

keln an der Oberfläche der Mikrofibrillen voraus, doch widerspricht dieser Befund allen vorherrschenden Theorien über die Mikrofibrillenstruktur, die eine Außenlage von parakristalliner Zellulose voraussetzen. Da man aber identische Reflexe erhielt, gleichgültig, welcher Art das verwendete Metallsalz war, folgt, daß die für die Einheitszellen ermittelten Dimensionen zur Außenlage der Zellulosemolekeln gehören müssen. Die strukturellen Ursachen dieser Beobachtung werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bodo, G.* (Linz/Donau, Österreich). **Über die Röntgenstrukturanalyse von Proteinen. (Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 216–226, 1958.)

Sammelreferat über Probleme und Methoden der Röntgenstrukturanalyse von Proteinen mit Überblick über ihre wichtigsten Ergebnisse. Besonders behandelt werden: Faserproteine (α- und β-Strukturen), Polyglycin und Polyprolin, Kollagen, kristallisierte Proteine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Abe, T.* (Dept. of Chem., Defense Academy, Yokosuka, Kanagawa, Japan). **Absorptionsspektren von Zellulose- und Amylose-Jod-Komplexen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 661–662, 1958.)

Durch Aufnahmen der Absorptionsspektren wurden die Strukturen der Komplexe von Zellulose und Amylose mit Jod miteinander verglichen, wobei weitgehende Analogie festgestellt wurde. Es gelang auch, bei Jodeinwirkung auf einem in NaOH-Lösung eingetauchten Filtrierpapier Blaufärbung im Laufe von etwa 30 Minuten zu erzeugen. Da bekannt ist, daß β-Amylose bei Behandlung mit einer alkalischen Lösung in die helixförmige α-Amylose übergeht, wird vermutet, daß Zellulose unter gleichen Bedingungen ebenfalls eine Strukturänderung erfährt und in der Helixkonfiguration Blaufärbung mit Jod ergibt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Gross, J.* u. *D. Kirk* (Dept. of Medicine, Harvard Medical School and Medical Service of the Mass. General Hosp., Boston, Mass., USA). **Die Hitzekoagulation von Collagen aus neutralen Salzlösungen: Einige geschwindigkeitsbestimmende Faktoren. (J. Biol. Chem. **233**, 355–360, 1958.)

Die Einflüsse geringer Konzentrationen einer Reihe niedermolekularer Elektrolyte und Nichtelektrolyte auf die Geschwindigkeit der durch Erwärmung von neutralen Collagenlösungen ausgelösten Fibrillenbildung wurden untersucht. Arginin, Ornithin, Citrullin, Asparagin-, Glutamin- und Ascorbinsäure, Harnstoff, Guanidin, Glutamin, Asparagin, Acetamid, Histamin und Creatin verzögerten die Fibrillenbildung entsprechend ihren Konzentrationen. Bereits 0,0005 molares Arginin war hier wirksam. Arginin und Harnstoff erwiesen sich am wirksamsten bei höherer Ionenstärke zwischen $p_H = 6{,}5$ und 7,5 und in Phosphat (im Vergleich zu Chlorid). Hydroxyprolin und Prolin waren sehr schwache Inhibitoren der Fibrillenbildung. Thioharnstoff, Glycin, Chondroitinsulfat Hyaluronsäure und α_1-Glycoprotein des Serums beeinflußten offensichtlich nicht Geschwindigkeit und Ausmaß der Fällung, weder in hyper- noch in isotonischen neutralen Lösungen. Als Beschleuniger für die Fibrillenbildung wurden festgestellt: SCN^-, HCO_3^-, J^-, Br^-, F^-, Cl^- (in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit aufgeführt); ferner Lysin und Li^+-Ionen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Peanasky, R. J.* u. *H. A. Lardy* (Dept. of Biochem and Inst. for Enzyme Res., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Rinderleber-Aldolase. I. Isolierung, Kristallisation und einige allgemeine Eigenschaften. (J. Biol. Chem. **233**, 365–370, 1958.)

Das Enzym Aldolase konnte aus Rinderleber mit 25%iger Ausbeute isoliert werden. Die Reinigung erfolgte über Methanol-Fraktionierung bei niedriger Temperatur, 75minütiges Erhitzen auf 40° bei Gegenwart von 10% Methanol und 0,3 mol. Lösung von KCl, Adsorption an Aluminiumhydroxyd, Eluierung daraus, und schließlich Fällung und anschließende Kristallisation aus Ammoniumsulfatlösung (Sättigungsgrad 0,4 bei $p_H = 7{,}3$). Folgende Eigenschaften des Enzyms wurden geprüft: enzymatische Reinheit, Stabilität, Reaktion mit Fructose-1.6-diphosphat bzw. Fructose-1-phosphat in Gegenwart von Cyanid, und Verhalten von Formaldehyd als Substrat der Leber-Aldolase.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aach, H. G.* (Max-Planck-Inst. f. Biologie, Abtl. *Melchers*, Tübingen). **Quantitative Aminosäurenanalyse an Mutanten des Tabakmosaikvirus. (Z. Naturforsch. **13b**, 425–433, 1958.)

Nach der papierchromatischen Methode von *Levy* (Nature **174**, 126, 1954) wurden die Aminosäurenzusammensetzungen von zwei Wildstämmen des Tabakmosaikvirus (TMV), in einem Falle zusammen mit 4 Mutanten des Virus, quantitativ bestimmt. Es ließ sich statistisch zeigen, daß keine Differenzen zwischen verschiedenen Präparaten des gleichen Stammes auftreten, wenn diese von verschiedenen Ernten der Pflanzen stammen. Bei den beiden Wildstämmen war der Gehalt an 8 Aminosäuren stark unterschiedlich, doch waren hier – wenn auch nur geringe – Unterschiede zwischen den einzelnen Mutanten zu erkennen. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goodman, S. de Witt* (Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Die Wechselwirkung zwischen menschlichem Serumalbumin und langkettigen Fettsäureanionen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3892–3898, 1958.)

Die Wechselwirkung zwischen menschlichem Serumalbumin und verschiedenen höheren Fettsäuren wurde mit einem Analyseverfahren untersucht, das auf der Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes der Säuren zwischen der wäßrigen Phase mit dem gelösten Albumin und einer *n*-Heptanphase beruht. Die Konzentration der Fettsäuren im organischen Lösungsmittel war dabei verglichen worden mit dem entsprechenden Gehalt eines Systems Heptan-Puffer ohne Albumin. Die Assoziationskonstanten für 6 Fettsäuren sind angegeben.

3 verschiedene Bindungstypen, die sich durch die Anzahl der Bindungen unterscheiden, wurden bei der Analyse berücksichtigt. Auf Zusammenhänge zwischen scheinbarer und wirklicher Assoziationskonstante wird dabei näher eingegangen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Steinrauf, L. K.* u. *W. B. Dandliker* (Dept. of Biochem. Univ. Washington, USA). **Die Eigenschaften von Rinder-Serum-Albumin in konzentrierter Essigsäure. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3831 bis 3832, 1958.)

Die Untersuchungen mit Rinder-Serum-Albumin hatten die Ermittlung von einigen wichtigen physikalischen Daten zum Ziel: Das Protein be-

sitzt in konz. Essigsäure eine Viskositätszahl von 0,134, die Sedimentationskonstante hat den Wert 2,3, und die optische Rotation ergab — 31° ± 1,5°. Für die entsprechenden Werte in wäßrigem Azetatpuffer waren gefunden worden: 0,036 und 4,4. Wegen der außerordentlich schlechten Löslichkeit des Proteins in wasserfreien Lösungsmitteln betrug der Wassergehalt der Essigsäure 0,5%. Das Serum-Albumin konnte wieder unverändert aus der Essigsäure zurückerhalten werden.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Guild, W. R.* u. *F. M. Defilippes* (Dept. of Biophys., Yale University, New Haven, Conn., USA). **Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer „Kleinsten Einheit" des Transformierungsprinzips aus DNS, erhalten aus Bestrahlungs- und Ultraschallmethoden. (Biochim. et Biophys. Acta **26**, 241–251, 1957.)

Das „Bakterielle Transformierungsprinzip" ist eine reine Desoxyribonukleinsäure. Es ist fähig, einen großen Teil der genetischen Faktoren zu übertragen. In dieser Arbeit wird darüber berichtet, inwieweit durch Strahlung die biologisch aktive DNS beeinflußt werden kann. – Als Strahlungsquelle kam ein Cyclotron zur Anwendung. Das bestrahlte Substrat stammte aus D. pneumoniae. Die Untersuchungen wurden an zwei Versuchsgruppen durchgeführt: Die erste wurde nur mit dem Cyclotron bestrahlt, während die zweite vor dieser Bestrahlung noch zusätzlich mit Ultraschall behandelt wurde. Es werden nun die Bestrahlungs/Transformierungsaktivitätskurven aufgenommen. Die Analyse dieser Diagramme ergab, daß zumindest zwei Komponenten in dem Substrat vorhanden sind, die in quantitativ verschiedenem Ausmaß von der Strahlung inaktiviert werden. Unter speziellen Aufarbeitungsbedingungen kann auch noch eine dritte Komponente ausgemacht werden. Durch Ultraschall werden alle Faktoren sehr leicht inaktiviert. Nur eine Komponente mit dem Molekulargewicht von ca. 300000 wird davon praktisch nicht beeinflußt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß 300000 das minimalste Molekulargewicht ist, mit dem ein DNS-Teilchen noch Transformierungsaktivität besitzt. *W. Stamm* (Basel)

Granath, K. A.* (Inst. of Phys. Chem., Univ. of Uppsala, and Res. Lab., Pharmacia Ltd., Uppsala, Schweden). **Lösungseigenschaften verzweigter Dextrane. (J. Coll. Sci. **13**, 308–328, 1958.)

Die Lösungseigenschaften von Dextranen sehr verschiedenen Verzweigungsgrades wurden untersucht, um näheren Einblick in das hydrodynamische Verhalten verzweigter Polymerenmoleküle zu erhalten. Messungen der Viskosität, Lichtstreuung, Sedimentation und anderer Lösungseigenschaften wurden mit denen früherer Arbeiten verglichen. Es wird versucht, die hydrodynamischen Eigenschaften, die sich in dem ungewöhnlichen Verhalten des 2. Virialkoeffizienten widerspiegeln, als Funktion des Verzweigungsgrades der Polymeren darzustellen. Einflüsse der Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette und der Verteilung der Seitenkettenlängen wurden nicht untersucht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Rusznák, I., K. Fukker* u. *I. Králik* (Forschungsinst. f. d. Textilind. u. Inst. f. Prakt. Chem. der Techn. Univ. Budapest, Ungarn). **Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Maximaunterdrückung. V. Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Zellulosediacetatmonophthalat-Fraktionen und der polarographischen Maximaunterdrückung ihrer alkalischen Lösungen. (Z. physik. Chem. N. F. **17**, 61–67, 1958.)

Es wurden Untersuchungen der polarographischen Sauerstoffmaxima-Unterdrückungsfähigkeit von Zellulosediacetatmonophthalat verschiedener Molekulargewichte vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß bei gleicher Molzahl der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht von gelöstem Zellulosediacetatmonophthalat und der Höhe des zum Teil unterdrückten Maximums durch eine Sättigungskurve charakterisiert wird. Dagegen ist die Maxima-Unterdrückungsfähigkeit solcher Substanzen, die nicht aus Kettenmolekülen bestehen, wie z. B. einzelne basische Farbstoffe, gemessen in essigsaurer Lösung gleicher Molzahl gleich.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bendich, A., H. B. Pahl, G. C. Korngold, H. S. Rosenkranz* u. *J. R. Fresco* (Lab. of the Sloan-Kettering Div. of Cornell Univ. Med. Coll., New York 21, N. Y., USA). **Fraktionierung von Desoxyribonukleinsäure durch Anionenaustauschersäulen; Methodik. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3949–3956, 1958.)

Eine Anzahl von Anionenaustauschern wurde auf ihre Eignung für die chromatographische Fraktionierung von DNS geprüft. Als bester Austauscher erwies sich die substituierte Zellulose ECTEOLA. Es wurde ein reproduzierbares Säulenverfahren entwickelt, das eine weitgehende Fraktionierung von Desoxyribonukleinsäuren verschiedener Herkunft erlaubte. Die Fraktionen der bei diesem Verfahren quantitativ wiedergewonnenen DNS unterscheiden sich grundlegend in der Zusammensetzung. Eine Reihe von ECTEOLA-Präparaten wurde untersucht, wobei sich zeigte, daß diese sich nicht nur im Hinblick auf Adsorptionsfähigkeit und Anionengröße, sondern auch auf die Art der mit DNS erhaltenen Chromatogramme unterscheiden. Ein Beispiel für das Trennungsvermögen des Austauschers ist die Trennung von DNS von Polyadenylsäure und die Fraktionierung von DNS, die 5-Bromuracil enthält, und bromuracilfreier DNS. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Simpson, R. B.* u. *H. A. Saroff* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Die Abnahme des Sulfhydryl-Titers von Serum-Albumin. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2129–2131, 1958.)

Durch Titration mit Methylmercurijodid konnte festgestellt werden, daß der Sulfhydryltiter von Serum-Albumin im Laufe mehrerer Tage abnimmt. Die Geschwindigkeit der Titerabnahme ist im sauren oder alkalischen Gebiet viel größer als in neutralen Lösungen und erreicht ihr Maximum bei $p_H = 3$. Die Abnahmegeschwindigkeit des Sulfhydryltiters wurde in salzsaurer und salpetersaurer Lösung gemessen. Hierbei wurde ein deutlicher Unterschied der Titerabnahmegeschwindigkeit beobachtet. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Yeadon, D. A., L. A. Goldblatt* u. *A. M. Altschul* (South. Reg. Res. Lab., New Orleans, USA). **Lecithin in Oel-Wasser-Emulsionen. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 435–438, 1958.)

Eine Untersuchung der Anwendung gereinigter Phosphatide für Emulsionen, die zur i. v.-Injektion verwendet werden, wurde vorgenommen. Lecithin aus Hühnereigelb, das über Aluminiumoxyd- und

Kieselerde-Säulen gereinigt worden war, wurde durch chromatographische Analyse als Einkomponentensubstanz erkannt. Reinstes Lecithin ist als Emulgiermittel unbrauchbar, und Emulsionen, die diese Substanz enthalten, sind überdies hitzeempfindlich. Eine physikalische Stabilitätstest-Methode wurde entwickelt, um Emulgiermittelzusammensetzungen mit reinstem Lecithin und möglichst kleinen Emulsionsmengen zu finden. Als wirksamstes Zusatzmittel erwies sich natürliches Sojabohnenphosphatid. Die Schlußfolgerung, daß Phosphatidmischungen den reinen Phosphatiden in Bezug auf die Fähigkeit, Emulsionen zu bilden, überlegen sind, wird gezogen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Melechina, E. V.* u. *E. V. Kuvšinskij* (Polytech. Inst. „*M. I. Kalinin*", Leningrad, Rußland). **Kinetik der Polymerisation von Methylmethacrylat unter hohem Druck. (Žurnal fiz. Chim. **32**, 1016 bis 1022, 1958.)

Die Kinetik der Methylmethacrylat-Polymerisation wurde bei Drucken $p \leqq 4500$ kg cm^{-2} untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Die Reaktionsgeschwindigkeit R_p und das Molgewicht M des Polymerisationsproduktes steigen nach Erreichen eines Umsatzes von 10 bis 15% stark an. Enthält das System Benzoylperoxyd in Konzentrationen von $c \leqq 0{,}2$ Gew.-%, dann gilt für alle Stufen der Reaktion $R_p \sim \sqrt{c}$.

Bei einem Umsatz von $\leqq 10\%$ und c = const. sowie p = const. gilt $R_p = A_p \cdot \exp(-U_p/RT)$, wobei $A_p = 0{,}192\sqrt{10\,c}\exp.(0{,}0110\,U_p)$ ist. Bei Druckerhöhung nimmt R_p beträchtlich zu, während A_p und U_p kleiner werden und M leicht anwächst.

Bei $t = 25\,°C$, $p = 4500$ kg cm^{-2} und c (Benzoylperoxyd) = 0,1% erhält man Molgewichte in der Größenordnung von 5 bis $10 \cdot 10^6$.

Aus dem experimentellen Material wird geschlossen, daß bei hohen Drucken neue elementare Polymerisationsreaktionen nicht auftreten.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Brown, D. W.* und *L. A. Wall* (Polymer Structure Section, Nat. Bureau of Standards, Washington 25, D. C., USA). **Pyrolyse von Poly-α-Methylstyrol. (J. Phys. Chem. **62**, 848–852, 1958.)

Es werden Verflüchtigungsgeschwindigkeit und Abnahme des Polymerisationsgrades bei der Pyrolyse von einer Reihe von Poly-α-methylstyrolfraktionen gemessen. Es zeigt sich, daß, je höher der ursprüngliche Depolymerisationsgrad war, desto höher die Geschwindigkeiten liegen. Die Aktivierungsenergie beträgt etwa 65 kcal/Mol gebildeter Monomereinheit. Werden die Ergebnisse auf der Basis der Theorie des Kettenabbaus diskutiert, so gelangt man zu dem Schluß, daß die Anlaufvorgänge bei der Pyrolyse keine Gesetzmäßigkeiten aufweisen. Bei statistischer Behandlung der Resultate hingegen zeigen Theorie und Erfahrung gute Übereinstimmung.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Akobjanoff, L.* (Berkeley, Cal., USA). **Transgel-Kondensate ungesättigter Verbindungen. (Kunststoffe **48**, 373–376, 1958.)

Bei der Umsetzung von S-(Se-, Te-) Halogeniden mit organischen Molekülen, die zwei oder mehr ungesättigte Bindungen enthalten, entstehen Kondensationsprodukte, deren Molekulargewichte zunächst proportional der Menge der verwendeten Halogenide ansteigen. Diese Kondensation weist ein Maximum auf. Wenn ein bestimmtes, wohldefiniertes Anwendungsverhältnis überschritten wird und größere Halogenidmengen angewendet werden, nimmt der Kondensationsgrad wieder ab, und es entstehen Produkte, die mit weiter ansteigenden S-Halogenidmengen immer weniger viskos werden.

Diese Substanzen werden „Transgel-Kondensate ungesättigter Verbindungen" genannt.

Die Transgele können auch aus solchen organischen Verbindungen hergestellt werden, die dreifache Bindungen oder andere ungesättigte Gruppen enthalten, z. B. enolisierbare oder zur Resonanz neigende Gruppen. Die Transgel-Kondensate entsprechen der Struktur

$$N_N R\,(ZmX)_n$$

R ist ein organisches Radikal, X ein Halogen und Z ist S, Se oder Te. N, n und m sind ganze Zahlen, wobei n genau der Zahl der ungesättigten Gruppen der ursprünglichen organischen Substanz entspricht. N ist größer als n. Die Transgele sind beständig. Durch die Gegenwart einseitiger S (Te-, Se)-Halogengruppen sind sie mit weiteren, ungesättigte Gruppen enthaltenden Substanzen reaktionsfähig, mit denen sie Mischkondensate bilden können. Aus diesen lassen sich Kleber und elastische, gut haftende, farblose und glänzende Lacke für Gummiwaren entwickeln.

A. Giller (Wiesbaden)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Brenan, R. A.* (Ludgater Lab., Gen. Hosp., Buton-on-Trent, Großbritannien). **Zonenelektrophorese auf Filtrierpapier. Eine einfache Modifizierung der Horizontalapparatur, die die Behandlung der Streifen erleichtert. (Clin. Chim. Acta **3**, 499–500, 1958.)

Durch die Anwendung von aus Glasstäben zurechtgebogenen Beschwerern wird bei Papierelektrophoresen eine befriedigende Straffung der Papierstreifen erreicht. Die Anfertigung eines einfachen Spannrahmens zur Halterung der Papierstreifen während der Analyse wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gremillion, G. G., L. F. Miller* u. *G. A. Bodmer* (Fort Detrick, Md., USA). **Ein elektrischer Incinerator zur Sterilisierung kleiner Luftvolumina. (Appl. Microbiology **6**, 274–276, 1958.)

Beschreibung eines zur Sterilisierung kleiner Luftvolumina, besonders zur Vernichtung infektiöser Aerosole, geeigneten Incinerators. Der elektrisch beheizte Apparat enthält einen 750-W-Transformator und besteht in der Hauptsache aus einem Röhrensystem aus rostfreiem Stahl, das die zu desinfizierende Luft passieren muß. Eignung zur Anwendung im Labormaßstab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dimmick, R. L., M. T. Hatch* u. *J. Ng* (Berkeley, Cal., USA). **Eine Methode zur Größenbestimmung in Aerosolen und feinen Pulvern. (A. M. A. Arch. Industrial Health **18**, 23–29, 1958.)

Durch Messung der Intensität des von in Prüftanks zerstäubten Pulvern aus einem durchgeschickten Lichtstrahl erzeugten Streulichtes unter

Verwendung eines Photomultipliers wurde das Absetzen des Aerosols verfolgt. Bei der Analyse der dabei erhaltenen Exponentialkurven unter Verwendung eines Nomogrammes erhielt man die Partikelgrößen sowie die Mengenanteile der einzelnen Fraktionen. Die Reproduzierbarkeit dieser Methode betrug $\pm$ 10%, und die Genauigkeit gegenüber mikroskopischen Größenbestimmungsmethoden lag innerhalb 1 μ für Glaspulver (Intervall 8 μ) und 0,08 μ für Polystyrollatex (Intervall 1 μ).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harris, J. O.* (Dept. of Bacteriol., Kansas State Coll., Manhattan, Kan., USA). **Aufbau und Bedienung eines Turbidometers mit automatischer Registrierung. (Appl. Microbiology **6**, 266–268, 1958.)

Beschreibung eines zur Verfolgung des Baktetienwachstums geeigneten automatisch registrierenden Turbidometers, das die Bestimmung der Trübung einer großen Anzahl von Kulturen in stündlichem Intervall während der Entwicklungsperiode gestattet. Die Brauchbarkeit der Anordnung wurde an einer Reihe von Anwendungsbeispielen getestet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ibrahim, A. A. K.* (Phys. Dept., Fac. of Sci., Univ. of Alexandria, Ägypten). **Eine neue Methode zur Messung der beiden Relaxationszeiten einer viskoelastischen Flüssigkeit. (J. chem. Phys. **28**, 1264–1265, 1958.)

Es werden die beiden Relaxationszeiten einer Mischung von Polymethylmethacrylat und Pyridin durch Messung der Starrheit und der dynamischen Zähigkeit bestimmt. Die Meßergebnisse werden nach einer vom Verfasser abgeleiteten Gleichung graphisch ausgewertet, wobei die Relaxationszeiten als Kombinationen in den Koeffizienten der durch die Meßpunkte gelegten Ausgleichsgeraden auftreten. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Spark, L. C., G. Darnbrough* u. *R. D. Preston* (Botany Dept., Univ. of Leeds, Großbritannien). **Struktur und mechanische Eigenschaften pflanzlicher Fasern. II. Ein Mikro-Reißprüfgerät für die automatische Registrierung von Kraft-Dehnungs-Diagrammen von einzelnen faserförmigen Zellen. (J. Text. Inst. **49**, T 309–T 316, 1958.)

Es wird ein Reißprüfgerät für pflanzliche Einzelfasern beschrieben, das mit Spannungen bis 40 kg/mm² und Bruchdehnungen bis 100% zu arbeiten gestattet. Die Genauigkeit wird durch Kraft-Dehnungs-Kurven von Sisal-Einzelfasern demonstriert, die in verschiedener Entfernung von der Blattbasis entnommen waren und deren Zellulosemikrofibrillen, wie die Röntgendiagramme ausweisen, in Spiralen verschiedener Steilheit angeordnet sind. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Smith, J. W.* (Coal Res. Section, Commonwealth Sci. and Indust. Res. Organization, P. O. Box 3, Chatswood, New South Wales, Australien). **Eine einfache Apparatur zur Dichtebestimmung. (Chem. & Ind. **1958**, 885–886.)

Beschreibung einer Meßapparatur zur Bestimmung der wahren Dichte von festen Stoffen durch eine Verdrängungsmethode unter Verwendung von Heliumgas als Verdrängungsmedium. Diese eignet sich besonders für Untersuchungen von Ultrafeinstruktur, Porosität und mittlerer Porengröße von Aktivkohle. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Zak, B.* u. *T. L. Jarkowski* (Dept. of Pathol., Wayne State Univ., Coll. of Med. u. Detroit Receiving Hosp., Detroit, Mich., USA). **Elektrophoretische Schnelltrennung von Hämoglobinen und Serumproteinen. (Clin. Chim. Acta **3**, 494–496, 1958.)

Die Weiterentwicklung der Agarplattenelektrophorese durch Verkürzung der Plattenlänge und durch Aufrechterhaltung eines hohen Potentialgradienten (25 V/cm) bei einer Spannung von 250 V ermöglicht eine Verringerung des Zeitbedarfes bei der Elektrophorese der einzelnen Proben und gestattet außerdem die gleichzeitige Durchführung einer größeren Zahl von Analysen. Die Methode wurde mit gutem Erfolg durch Serumanalysen getestet, wobei jeweils 5 Banden und manchmal sogar noch eine zweite β-Globulinbande festgestellt werden konnten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Berg, G., F. Scheiffarth, C.-J. Estler* u. *H. Schön* (Med. Univ.-Klinik, Erlangen). **Untersuchungen über die Anfärbbarkeit isolierter Serumlipide und deren Bedeutung für die Lipoidelektrophorese. (Klin. Wschr. **36**, 766–769, 1958.)

Bericht über die Untersuchung der Anfärbbarkeit der Serumlipide. Die sich hieraus ergebende Schlußfolgerung für die Auswertung der Lipoidelektrophorese wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heremans, J.* u. *J. P. Vaerman* (Université de Louvain, Hôpital St. Pierre, Service de Médicine A, Louvain, Belgien). **Unterscheidung von Proteinen und sauren Mucopolysacchariden auf Papier mittels kombinierter spezifischer Anfärbungen. (Clin. chim. Acta **3**, 430–434, 1958.)

Beschreibung von zwei Verfahren zur unterschiedlichen Anfärbung von Proteinen und sauren Mucopolysacchariden auf dem gleichen wie zur elektrophoretischen oder chromatographischen Trennung verwendeten Papier. Bei der ersten Methode werden Alcianblau und Azocarmin angewandt. Proteine werden hier rosa und saure Mucopolysaccharide blau angefärbt, während der Hintergrund reinweiß bleibt. Im zweiten Falle werden Mucicarmin und Bromphenolblau eingesetzt; hier wird die Färbung der Proteine blau, während freie Mucopolysaccharide – gleichgültig, ob im sauren oder neutralen Zustande – rosa angefärbt werden. Die Spezifität von Alcianblau und Mucicarmin erwies sich als ausreichend. Bei Verwendung von Alcianblau ließen sich noch 0,5 γ Heparin und 2 γ Chondroitinsulfat erfassen. Bei Mucicarmin lagen die entsprechenden Empfindlichkeitsgrenzen in der Gegend von 1 γ für Heparin und zwischen 2 und 5 γ für Chondroitinsulfat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bouman, J.* u. *J. D. H. Homan* (Res. Lab. N. V. Organon, Oss, Niederlande). **Eine Methode zur Bestimmung von Insulin mit Hilfe der Papierchromatographie. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 417–422, 1958.)

Es wird eine Methode beschrieben, die eine Bestimmung von Insulin mit Hilfe der kreisförmigen Chromatographie erlaubt. Die eluierten Flecken werden durch Vergleich mit einem simultan mitgelaufenen Standard gemessen. Die Ergebnisse dieser Bestimmung der Wirksamkeit unterscheiden sich nicht wesentlich von denen, die mit biologi-

schen Untersuchungen erhalten wurden, zumindest für Präparate, deren Aktivität höher als 19 IE/mg, auf flüssigkeitsfreier Grundlage, lag. Für die Aktivitätsbestimmung weniger reiner Proben ist die Verwendung eines Standards entsprechender Reinheit erforderlich. Die Genauigkeit der beschriebenen Methode ist der eines Testes mit 250 Kaninchen vergleichbar. Protamine und Zinküberschuß haben keinen störenden Einfluß auf die Bestimmung.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Pette, D.* (Neurolog. Klinik d. Univ. Hamburg). **Untersuchungen über die spezifische und quantitative Erfassung des Liquor-γ-Globulins mit der Zinksulfatfällung. (Klin. Wschr. **36,** 775–777, 1958.)

Die Frage der quantitativen und elektiven Erfassung des Liquor-γ-Globulins mit Zinksulfatfällung wurde an Modellversuchen mit reinem γ-Globulin und Albumin an der elektrophoretischen Auftrennung des mit Zinksulfat aus Liquor gefällten Proteins untersucht. Es zeigte sich, daß sich diese von *E. Roboz, W. C. Hess* u. *F. M. Forster* (Neurology [Minneap.] **3,** 410, 1953) erstmals beschriebene Methode nicht zur exakten Erfassung des Liquor-γ-Globulins einsetzen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hörhammer, L., H. Wagner* u. *I. Köhler* (Inst. f. pharmaz. Arzneimittellehre, Univ. München). **Zur Analytik des Rheins aus Rheum palmatum. (Naturwiss. **45,** 389–390, 1958.)

Die weitere Vertiefung früherer Versuche (ebend. **44,** 260, 1957) führt zur Bestätigung der bisherigen chromatographischen Analyse des Rheïn bzw. Dirheïn (2-molekulare Verbindung mit Dehydrodianthronstruktur).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hofmann, E.* u. *G. Hoffmann* (Bayr. Hauptversuchsanst. f. Landwirtsch., Techn. Hochsch. München). **Eine Methode zur Erkennung phenolischer Körper auf Papierchromatogrammen. (Naturwiss. **45,** 337–338, 1958.)

Als leicht herstellbares und verwendbares Reagens, das auf in p-Stellung substituierte Phenole mit deutlichen Farbunterschieden anspricht, wird 2,6-Dibromchinonchlorimid (Merck) in 0,3% methanolischer Lösung empfohlen. Nach Besprühen mit 0,1% Na_2CO_3 verfärben sich die Flecken und treten weitere Verbindungen hervor. Ausbleiben der Reaktion mit p-Oxybenzaldehyd, geringe Deutlichkeit mit Tyrosin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hofmann, E.* u. *A. Wünsch* (Inst. f. Agriculturchemie, Techn. Hochsch. München, Weihenstephan). **Verwendung von Nitro-prussidreagens in der Papierchromatographie. (Naturwiss. **45,** 338, 1958.)

Das Reagens besteht aus 2 ml 5% Nitroprussidnatriumlösung, 1 ml 10% NaOH, 5 ml 3% H_2O_2 und wird mit 15 ml aq. dest. verdünnt. Aufgeführt werden die entsprechenden Verbindungen und Erfassungsgrenzen, die Haltbarkeit der Färbungen und Modifikationen der Chromatogramme nach Besprühen mit 1 mol. Essigsäure.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kessel,* M. (Mediz. Klinik, Frei. Univ. Berlin, Berlin-Charlottenburg 9). **Elektrophoretische Trennung löslicher Organeiweiße auf Agar-Gel. (Naturwiss. **45,** 365, 1958.)

An Leber und Niere von Kaninchen und Leber von Ratten wird eine Standardisierung der Elektroendosmose mitgeteilt, durch welche eine verbesserte Trennung von Eiweißen in Organen möglich ist. Durch die besonderen Verhältnisse ergibt sich eine kathodische und eine anodische Wanderung mit 8–10 besonders kathodisch gut abgesetzten Einzelfraktionen. Das Verfahren soll Papierelektrophoresen überlegen sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mikhailov, M. K.* (Univ. of Food Techn., Dim. Blagoev Str. 7, Plovdiv, Bulgarien). **Eine Methode zur Flavonoidbestimmung im Tabak. (Naturwiss. **45,** 389, 1958.)

Zur Vermeidung von Schäden oder anderen Nachteilen bisheriger Verfahren wird ein eigenes zur Bestimmung der Gesamtgehalte verschiedener Tabaksorten und unter Ausschluß wäßriger Mittel mitgeteilt. Das 2–3 Stunden im Soxhlet mit wasserfreiem Chloroform extrahierte Material wird nach Befreien von Pigmenten und Harzen 10–15 min auf Wasserbad mit 90% Alkohol behandelt, den man ablaufen läßt, dann wird abgekühlt und nach Verdünnen mit weiterem Alkohol filtriert, endlich in gleicher Menge 1 mol. Kaliumacetat zugesetzt und das Färbungsergebnis photometriert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Anonym.* **Die kontinuierliche thermische Polymerisation von Styrol. (Ind. Chemist. **33,** 11–14, 1957.)

Beschreibung einer seitens der DISTRENE LTD. in Barry neuerrichteten Anlage zur Produktion von Polystyrol (STYRON 666 und STYRON 475) durch einen kontinuierlichen thermischen Prozeß in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer Jahreskapazität von 6000 t.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hadert, H.* (Berlin). **Kunstharze als Klebe-, Binde- und Verdickungsmittel. (Adhäsion **2,** 147 bis 160, 1958.)

Übersichtsarbeit unter Einschluß zahlreicher Rezepturen. Im einzelnen werden behandelt:

1. Kunstharze als selbständige Leime und Klebstoffe.
2. Kunstharze als Zusatz zu Leimen und Klebstoffen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Poddubnyi, I. Ya.* u. *E. G. Ehrenburg* (S. V. Lebedev All-Union Institute of Synthetic Rubber, Leningrad, Sowjet-Union). **Kettenverzweigung bei synthetischem Kautschuk. (J. Polymer Sci. **29,** 605–619, 1958.)

Mit Hilfe einer dynamo-optischen Methode wurde der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf den Verzweigungsgrad verschiedener synthetischer Kautschuke untersucht. Es zeigt sich, daß der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Verzweigung weitgehend durch das als Katalysator verwendete Metall bestimmt wird. Bei Natrium ist der Einfluß verschwindend gering, während bei Benützung von Kalium als Katalysator mit zunehmender Reaktionstemperatur die Kettenverzweigung bemerkenswert zunimmt, das gleiche gilt für Lithium. Ein verhältnismäßig geringer

Effekt wird bei der Anregung durch freie Radikale beobachtet. Aus Viskositätsdaten wurde nach einer Methode von *Flory* der Verzweigungsgrad ermittelt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Colbran, R. L. u. T. P. Nevell* (The British Cotton Indust. Res. Assoc., Shirley Inst., Didsbury, Manchester 20, Großbritannien). **Die Einwirkung von alkalischen Jodlösungen auf Baumwollzellulose, Hydrozellulose und mit Perjodsäure oxydierte Zellulosen. (J. Text. Inst. **49**, T 333–T 344, 1958.)

Der Jodverbrauch in alkalischer Lösung eignet sich nicht zur quantitativen Bestimmung von Aldehydgruppen in chemisch behandelten Zellulosen, da auch andere Reaktionen als die Bildung von Carboxylgruppen aus Aldehydgruppen eintreten können, insbesondere dann, wenn die Bildung von Oxyzellulosen mittels Perjodsäure erfolgt ist. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Laws, V.* (Physics and Engineering Unit, Wool Text. Res. Labs., The Hermitage, 338 Blaxland Road, Ryde, N. S. W., Australien). **Der Kraft-Deformations-Verlauf bei Nylon. (J. Text. Inst. **49**, T 357–T 360, 1958.)

Eine im Querschnitt kreisrunde Nylonborste berührt unter der Last W eine ebene Glasplatte mit der Kontaktfläche A. Bei hohen W-Werten ist A proportional W, bei niedrigen Werten von W wächst A mit niedrigeren Potenzen von W. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Sippel, A.* **Zur Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Fäden von ihrer Einspannlänge. I. (Faserforschung u. Textiltechnik **9**, 163–167, 1958.)

Sippel, A. u. E. H. Hützen (Forschungslab. der Deutsche Rhodiaceta AG., Freiburg i. Br.). **Zur Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Fäden von ihrer Einspannlänge. II.** (Faserforschung u. Textiltechnik **9**, 213–217, 1958.)

Bei synthetischen Fasern von Längen von über etwa 5 cm eignet sich die von *W. Weibull* angegebene Beziehung zwischen Reißwahrscheinlichkeit und Länge nicht zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Reißfestigkeit und Einspannlänge. Es wird eine neue etwa hyperbolische Beziehung zwischen den zuletzt genannten beiden Größen aufgefunden. Diese ergibt für unendliche Einspannlänge eine endliche von Null verschiedene Reißfestigkeit. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Kägi, K.* (Sandoz AG., Basel, Schweiz). **Literaturdokumentation mit Hilfe von Maschinenlochkarten - Kodifizierung von Sachverhalten. (Reyon, Zellwolle u. and. Chemiefasern **1958**, Nr. 2, 5 S.; Symposium „Textildokumentation des VDI".)

Bericht über die Einsatzmöglichkeiten der elektronischen Statistikmaschine Type 101 der IBM auf dem Umwege über die Verwendung von Zeichenlochkarten mit aufgedrucktem Code, die zur Steuerung der Maschine dupliziert werden. Schlüsselbeispiele für Patent- und Literaturdokumentation auf dem Sektor der Textilveredelung werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Holmes, F. H.* (Brit. Cotton Ind. Res. Assoc. Shirley Inst., Didsbury, Manchester 20, Großbritannien). **Die Absorptionsspektren und die Substantivität von Kongorot und verwandten Substanzen auf Baumwolle. (Trans. Far. Soc. **54**, 1166–1171, 1958.)

Der Einfluß der Substitution in 3,3′- und 2,2′-Stellung im Diphenylkern wurde durch Messungen der UV- und sichtbaren Spektren von Kongorot, seinen disubstituierten Chlor- und Bromderivaten und den entsprechenden Monoazo-Halbstrukturen untersucht. Übereinstimmend mit den Ergebnissen früherer Arbeiten wurde gefunden, daß 2,2′-Substitution die molekulare Konjugation abschwächt. Das Gleichgewicht des Färbens von Baumwolle mit diesen Farben wurde untersucht und festgestellt, daß die 2,2′-substituierten Derivate viel weniger substantiv gegenüber Zellulose sind als die 3,3′-disubstituierten Derivate. Spektren und Substantivität stehen in keinem Widerspruch zu der Anschauung, daß die 2,2′-Substitution eine sterische Nonkonplanarität der beiden Hälften des Diphenylkerns induziert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Holmes, F. H.* (Brit. Cotton Ind. Res. Assoc., Shirley Inst., Didsbury, Manchester 20, Großbritannien). **Die Absorption von Chrysophenin G durch Baumwolle. Untersuchung der quantitativen Theorie des direkten Färbens. (Trans. Far. Soc. **54**, 1172–1178, 1958.)

Die Untersuchung des Absorptionsgleichgewichts von Chrysophenin G durch Baumwolle wurde in einem weiten Bereich für das Verhältnis Salz/Farbe im Farbbad vorgenommen. Die Ergebnisse stimmen nicht mit den Voraussagen einer gängigen quantitativen Theorie des Färbens von Zellulose überein. Das Substantivitätsverhältnis scheint unbegrenzt mit dem Ansteigen des Salz/Farbe-Verhältnisses zuzunehmen, während die Theorie das Erreichen eines Grenzwertes vorschreibt. Außerdem hängt die Beziehung zwischen Substantivitätsverhältnis und Salz/Farbe-Verhältnis – im Widerspruch mit der Theorie – von der Salzkonzentration ab. Aus den Ergebnissen wurden „innere" Adsorptionsisothermen berechnet. Sie ähneln dem *Freundlich*-Typus, hängen von der Salzkonzentration ab und unterscheiden sich merklich von der aus der Theorie abgeleiteten linearen Form. Das Versagen der Theorie bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse mag seine prinzipielle Ursache darin haben, daß anstelle von Aktivitäten die Konzentrationen bei der Formulierung benutzt wurden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Abbelen, H.* **Moderne Schlichtmethoden für Baumwollgarne. (Textil-Praxis **13**, 694–695, 1958.)

Die den Zelluloseäthern (Tylosen) analogen verätherten Stärken, die unter der Bezeichnung Solvitose im Handel sind, sind frei von Retrogradation und verändern ihre Löslichkeit bei der Lagerung nicht. Die Schlichtmaschinen können schneller laufen als bei Verwendung einer Kartoffelstärkeschlichte; die Appretur fällt besonders gleichmäßig aus. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Ramaszéder, K.* (Budapest, Ungarn). **Die Herstellung von Schlichten mit Homogenisatoren. (Textil-Praxis **13**, 688–693, 1958.)

Mit Hilfe moderner Homogenisatoren, die in gewissem Sinn eine Fortentwicklung der *Plauson*schen Kolloidmühle darstellen (Hochdruck-Homogenisator nach *Manton-Gaulin*; Tri-Homo-Ma-

schine), können Stärkekörner zerkleinert, d. h. ihre Größe vereinheitlicht werden; die Kochzeit wird verringert, die Filmbildung verbessert, die Lichtdurchlässigkeit und Haltbarkeit der Schlichten vergrößert und die Entschlichtung verbilligt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

9. Pharmazie

Fries, B.* (Dept. of Pharmacology, Kungl. Veterinärhögskolan u. Dept. of Surgery, Serafimer lasarettet, Stockholm, Schweden). **Einfluß von Polyphloretinphosphat auf die Kapillardurchlässigkeit. (Acta pharmacol. toxicol. **14**, 378–384, 1958.)

Polyphloretinphosphat (PPP), eine hochmolekulare Verbindung, die in vitro starke Antihyaluronidaseaktivität zeigt, wurde hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Durchlässigkeit der Kapillaren nach intravenöser Verabreichung getestet. Die festgestellten Effekte werden durch die Annahme einer Kombination zwischen PPP mit einigen Proteinkomponenten der interzellulären Gerüstsubstanz der Kapillarenwand gedeutet, wodurch dann eine Abnahme der Durchlässigkeit dieser Gefäße hervorgerufen wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

13. Wasser und Abwasser

Murphy, G. W.* (State Univ. of New York Coll. for Teachers, Albany, N. Y., USA). **Osmoionische Entmineralisierung. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1181 bis 1188, 1958.)

Die beschriebene neue Methode zur Wasserentsalzung gründet sich nicht wie die Elektrodialyse auf die Anwendung von Elektrizität als Kraftquelle, sondern arbeitet mittels selektiv permeabler Membranen. Durch das Potential, das durch den Unterschied in der Salzkonzentration zweier fließender Lösungen entsteht, werden die Ionen durch die Membranen getrieben.

Nach Kalkulationen, die sich auf die Ergebnisse im Laboratorium stützen, ist das Verfahren den besten bisher bekannten Methoden zur Entmineralisierung von Brackwasser wirtschaftlich gleichwertig. Bauprinzipien und Typen ionischer Zellen werden vom Standpuhkt geringster Produktionskosten aus erörtert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Riese, W. A.* (Zürich, Schweiz). **Über den Aufbau von Dispersionsfarben. (Farbe und Lack **64**, 489–494, 1958.)

Eine Reihe der beim Ausarbeiten von Dispersionsfarben auftretenden Probleme wird kritisch diskutiert, sowie die Herstellung von Butadien-Styrol-, Vinylacetat- und Acrylat-Polymeren kurz erläutert. Weiter werden behandelt: Pigmentierung von wäßrigen Systemen und die dabei auftretenden Fragen (wie z. B. Pigment-Volumen-Konzentration), ferner die Wirkung bestimmter Zusatzstoffe, wie Entschäumer, Fließmittel, Fungizide usw.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Isaac, P. C. G.* u. *D. Jenkins* (Dept. of Civil Engineering, Public Health Engineering Section, King's Coll., Univ. of Durham, Newcastle upon Tyne, 1, Großbritannien). **Biologische Oxydation von Waschmitteln auf der Basis von Zuckern. (Chem. and Ind. **1958**, 976–977.)

Bei der Untersuchung der Sauerstoffaufnahme durch Waschmittel auf der Basis der (C_{14}—C_{18})-Fettsäureester der Sucrose ergab sich eine größere biologische Labilität für diese als für Alkylbenzolsulfonate. Ihre Anwendung würde den Einsatz von biologischen Abwasserbehandlungsmethoden erleichtern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pilpel, N.* (Burnes, London S. W. **13, Großbritannien). **Synthetische Haushaltswaschmittel.** (Research **11**, 292–300, 1958.)

Sammelreferat. Im einzelnen werden behandelt: Historische Entwicklung der Detergentien; Wesen der grenzflächenaktiven Substanzen (besonders von TEEPOL, Alkylarylsulfonaten, LISSAPOL N und der langkettigen Amine); Einsatz als Haushaltswaschmittel; Vergleich flüssiger und pulverförmiger Detergentien; Eigenschaften der zusätzlichen Bestandteile in Waschmitteln; Herstellung von Waschpulvern aus synthetischen Detergentien; Marktlage und Ausblick auf die zukünftige Entwicklung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kunzmann, T.* **Flüssige Emulsionen als Grundlage für kosmetische Präparate. (Seifen-Öle-Fette-Wachse **84**, 542–543, 1958.)

Übersichtsarbeit über den Einsatz flüssiger Emulsionen in der kosmetischen Industrie, Vorteile und Rohstoffe (Emulgatoren, Öl- bzw. Fettanteil), Feuchthaltemittel, Konservierungsmittel werden behandelt, ferner Rezepturbeispiele angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Die Kristallisation von Terylen im Kleinwinkeldiagramm

Von Heinrich Arnold (Würzburg)

Kolloid-Z. **157**, 111–123 (1958)

Überschrift 1. Zeile: Lies Kristallographisch statt Kristallorganisch.

S. 113, Petit, 2. Zeile: Lies Cu Kα und Cu Kβ statt Cu $\varkappa\alpha$ und Cu $\varkappa\beta$.

S. 117, Gleichung 5: Die beiden Zeilen der Gleichung sind durch ein $\times$ an Stelle eines $=$ zu verbinden.

S. 117, Gleichung 8: Das Linienelement dt, das zu Beginn der zweiten Zeile steht, gehört an das Ende der ersten.

S. 121, 7. Abschnitt, 3. Zeile: Lies 0kl statt 001.

Außerdem sind verschiedentlich die Exponenten der *Boltzmann*faktoren um eine Halbzeile zu tief gesetzt.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt – Freiburg i. Br.

Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement
Etwa VIII, 115 Seiten mit 9 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 15,—

Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin
Etwa VIII, 120 Seiten mit 15 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 18,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**
1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**
2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte**
3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift)*
Etwa IV, 160 Seiten mit 99 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 24,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion**
Methoden der Messung und Auswirkung
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

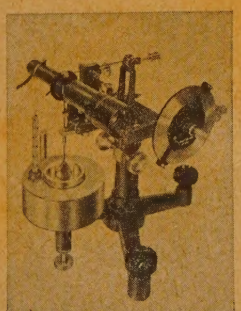
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 35,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

FILED IN STACKS

JAN 2 2 1959

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany